

Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen.

Von

Dr. Hans Meyer,

o o Professor der Chemie
an der Deutschen Technischen Hochschule zu Prag

Zweite, vermehrte und umgearbeitete Auflage

Mit 235 in den Text gedruckten Figuren



Berlin

Verlag von Julius Springer.

1909

Alle Rechte, insbesondere das der
Übersetzung in fremde Sprachen,
vorbehalten

Vorwort zur ersten Auflage.

Die freundliche Aufnahme, welche meine „Anleitung zur quantitativen Bestimmung organischer Atomgruppen“ gefunden hat¹⁾, gab mir den Mut, das vorliegende Buch zu schreiben.

Dasselbe ist inhaltlich in zwei Teile gegliedert, deren erster die Vorbereitung der Substanz zur Analyse, die Reinigungsmethoden, Kriterien der chemischen Reinheit und Identitätsproben, die Bestimmung der physikalischen Konstanten, ferner die Ermittlung der empirischen Formel durch Elementaranalyse und endlich die Molekulargewichtsbestimmung behandelt.

Der zweite Teil des Werkes beschäftigt sich mit der eigentlichen Konstitutionsbestimmung, es sind daher hier die qualitativen Reaktionen und quantitativen Bestimmungsverfahren der in organischen Substanzen vorkommenden Atomgruppen — also auch die aus kohlenstoffreichen Elementen zusammengesetzten Radikale wie die Nitro- oder Amingruppe — angeführt.

Anschließend wird das Verhalten und die Bestimmung der doppelten und dreifachen Bindungen abgehandelt und schließlich das Wesentlichste über Substitutionsregelmäßigkeiten und die gegenseitige Beeinflussung der verschiedenen Substituenten innerhalb der Moleküle in bezug auf deren Reaktionsfähigkeit und chemisches Verhalten überhaupt besprochen.

Die Zeiten, als sich die im allgemeinen so überaus konservativen „organischen“ Analytiker mit der bloßen Elementaranalyse neu hergestellten Derivate begnügen durften, sind unleugbar vorbei.

Mehr und mehr bricht sich die Erkenntnis Bahn, daß ein zuverlässiges Arbeiten auf diesem Gebiete nur unter steter Mitbenutzung der Atomgruppenbestimmungen möglich ist.

¹⁾ Inzwischen ist von der deutschen Ausgabe dieses Buchleins die zweite, von der englischen Übersetzung die dritte und außerdem eine italienische Auflage erschienen, eine russische Ausgabe ist in Vorbereitung.

Diese Methoden gewähren uns ja nicht bloß einen Einblick in die nähere Zusammensetzung der zu untersuchenden Substanz, sie zeigen uns nicht nur an, ob eine von uns beabsichtigte Reaktion in gewünschter Weise vor sich gegangen ist — ob z. B. die Einwirkung von Acetylchlorid wirklich zur Bildung des erwarteten Essigsäureesters geführt hat — sondern sie machen uns auch von der Notwendigkeit einer absoluten Reinigung der Substanzen unabhängig, welche ja zum Gelingen der Elementaranalyse uneinläßlich, bei vielen Substanzen labiler Natur aber gar nicht oder nur mit großen Zeit- und Materialverlusten zu erreichen ist.

Fürhoh ist selbst diese verbesserte Art des Analysierens nicht immer umstände, die gewünschten Resultate zu gewahren, wie das folgende Beispiel zeigt.

Die von Edinger gefundenen Molekulargewichte für das Digitogenin (528 bzw. 503) im Zusammenhange mit fünf gut untereinander übereinstimmenden Elementaranalysen von Kiliani und Windaus¹⁾ — welche im Durchschnitt $C = 71.22\%$ und $H = 10.06\%$ ergaben —, berechneten in gleicher Weise zur Aufstellung der drei Formeln

$C_{30}H_{18}O_6$	M G = 504.5	C = 71.36	H = 9.61
$C_{30}H_{20}O_6$	„ 506.5	„ 71.08	„ 9.97
$C_{31}H_{22}O_6$	„ 520.5	„ 71.47	„ 10.09

Wie die Berechnung der Prozentzahlen ergibt, läßt sich aber auch dann zwischen diesen drei Formeln keine Entscheidung treffen, wenn man

eine OH-Gruppe durch	1 Cl,
zwei OH-Gruppen	„ 2 Cl,
zwei Wasserstoffe	„ 2 $C_6H_5SO_2$
einen Sauerstoff	„ 1 NOH ,
zwei Wasserstoffe	„ 2 C_2H_5O

einsetzt

Hydroxylamin und Benzolsulfochlorid treten übrigens überhaupt nicht in Reaktion mit Digitogenin.

Unter diesen Verhältnissen muß die Formel dieser Substanz als vorläufig noch unbestimmbar angesehen werden.

„Welcher Zweig“ — schreiben Kiliani und Windaus — „ist aber das Digitogeninmolekül gegenüber einem Einwirkungsmolekül und doch glaubt man auch bei letzterem schon zur Aufstellung von Formeln schreiten zu dürfen! Voraussichtlich und noch ein gutes Stück Arbeit zu leisten sein, bis auf solchen schwachen Gebieten von wirklicher Sicherheit der Schlussfolgerungen betreffs der Formeln gesprochen werden kann, und höchstwahrscheinlich müssen nach dieser Richtung noch ganz neue Methoden gefunden werden um das gewünschte Ziel zu erreichen.“

¹⁾ B 82, 2201 (1899)

Was indessen bis jetzt an dergleichen analytischen Behelfen und verallgemeinbaren Einzelbeobachtungen, oft zerstreut oder an schwer auffindbarer Stelle versteckt, in der bereits vorhandenen Literatur gesammelt werden konnte, ist in dem vorliegenden Werke vereinigt und in tunlichst knapper Form wiedergegeben.

Möglichst vollständige Literaturangaben, welche sich nicht bloß auf die eigentlichen Fachzeitschriften, sondern auch auf Patentbeschreibungen, Dissertationen, Schulprogramme und andere Gelegenheitspublikationen, soweit sie irgend zugänglich waren, beziehen, ermöglichen überall ein Zurückgehen auf die Originalarbeiten, doch wird man auch stets direkt nach den mitgeteilten Vorschriften arbeiten können.

Daß ich vor allem auf die Bedürfnisse des im Laboratorium tätigen Chemikers Rücksicht genommen habe und daher theoretischen Spekulationen nur wenig Raum gewähre, auch die physikalisch-chemischen Grundlagen der behandelten Themen nur mittelst Literaturhinweisen gestreift habe, ist durchaus nicht als eine Geringschätzung der Theorie aufzufassen. Es sind aber die einschlägigen Fragen, soweit sie gelöst erscheinen, in mustergültigen Kompendien des Offenen klargestellt worden, während andererseits neue Gebiete der organischen Analyse noch der dynamischen Behandlung harren.

Vorläufig wird man sich hier mit empirisch ermittelten Rezepten behelfen und mit Regeln, statt mit Gesetzen, vorlieb nehmen müssen.

Wenn andererseits die eine oder andere Methode vielleicht ganz übersehen, oder ein Reaktionchen nicht nach seinem vollen Werte gewürdigt worden ist, oder wenn sich Ungenauigkeiten eingeschlichen haben, so darf dafür wohl ein Wort Goethes als Rechtfertigung angeführt werden:

„Jeder, der ein Lehrbuch schreibt, das sich auf eine Erfahrungswissenschaft bezieht, ist im Falle, ebenso oft Irrtümer als Wahrheiten aufzuzeichnen, denn er kann viele Versuche nicht selbst machen, er muß sich auf andere Tüch und Glauben verlassen, und oft das Wahrscheinliche statt des Wahren aufnehmen.“

Herrn Dr. Otto Honigschmid, der mich beim Lesen der Korrekturen aufs allerbeste unterstützte, sage ich hierfür herzlichst Dank.

Prag, im April 1903

Hans Meyer

Vorwort zur zweiten Auflage.

Die vorliegende zweite Auflage ist von Grund auf umgearbeitet, dem jetzigen Stande der Wissenschaft entsprechend vermehrt und auch sonst, wie ich hoffe, verbessert worden.

Neu hinzugekommen ist vor allem der „Ermittelung der Stammsubstanz“ überschriebene zweite Teil des Buches, welcher im wesentlichen die Oxydations- und Reduktionsmethoden, einschließlich natürlich der Alkalischmelze, enthält.

Im dritten Teile sind neben zahlreichen neuen Verfahren und Reaktionen die schwefelhaltigen Atomgruppen in einem eigenen Kapitel behandelt worden.

Manche Methode, deren Besprechung in der ersten Auflage breiteren Raum eingenommen hatte, konnte jetzt mit kurzen Worten abgetan oder ganz ausgeschieden werden, vieles, seither als nutzlos erkannt, mußte entfallen, einiges aber, was früher als weniger wichtig erschienen war, hat neuerdings erhöhte Bedeutung gewonnen und mußte dementsprechend eingehender berücksichtigt werden. So ist denn, trotz aller Bemühungen, den Umfang des Buches nicht allzu sehr wachsen zu lassen, die Seitenzahl von 700 auf 1003 gestiegen.

Der zweckentsprechenden Anordnung des Sachregisters wurde, was vielleicht noch hervorgehoben werden darf, erhöhte Aufmerksamkeit gewidmet.

Für freundliche Winke und Vorschläge bin ich vielen Fachgenossen verpflichtet, auch eine Anzahl von Privatmitteilungen konnte in das Buch aufgenommen werden.

Besonderen Dank schulde ich hierfür den Herren Dennstedt (Hamburg), Goldschmiedt (Prag), Hantzsch (Leipzig), Heitzig (Wien), Kaufler (Zürich), Skraup (Wien) und Wegscheider (Wien).

Beim Lesen der Korrekturen hat mich Herr Dr. Richard Trautau aufs beste unterstützt.

Prag, im Dezember 1908

Hans Meyer

Inhaltsverzeichnis.

Erster Teil

Reinigungsmethoden für organische Substanzen und Kriterien der chemischen Reinheit. — Elementaranalyse — Ermittlung der Molekulargröße

Erstes Kapitel

Vorbereitung der Substanz zur Analyse Reinigungsmethoden für organische Substanzen.

	Seite
Erster Abschnitt Entfärben, und Entfernen von Harzen	3
1 Färbige und gefärbte Substanzen	3
2 Anwendung der Tierkohle	4
3 Andere Entfärbungsmittel	7
4 Entfärben und Klären durch Fällungsmittel	7
5 Oxydations- und Reduktionsmittel — Kondensationsmittel	9
Zweiter Abschnitt Umkrystallisieren	10
I Auswahl des Lösungsmittels	10
Wasser	10
Anorganische Lösungsmittel	11
Alkohole	12
Ether	14
Aceton und seine Homologen	15
Pettkohlenwasserstoffe und Derivate	15
Aliphatische Säuren und ihre Derivate	17
Lösungsmittel der aromatischen Reihe	18
Pyridin und seine Derivate	20
Andero, seltener benutzte Krystallisationsmittel	20
Mischungen von Lösungsmitteln	21
II Umkrystallisieren	22
1 Auskrystallisieren	22
2 Krystallisation durch Verdunsten	25
3 Ausfällen von Krystallen	26
4 Überführen in Derivate	27
5 Krystallisation aus dem Schmelzflusse und durch Sublimation	28
6 Impfen	28
III Prüfung von Krystallen auf Reinheit	29
IV Filtrieren	30
V Absaugen und Trocknen der Krystalle	33
VI Identifizieren durch Schmelzpunktsbestimmung	34
VII Umschmelzen	35

	Seite
Dritter Abschnitt Sublimieren	17
Vierter Abschnitt Ausschütteln und Extrahieren	30
1 Ausschütteln	39
2 Extraktionsapparate	42
Extraktion fester Körper	42
Extraktion von Flüssigkeiten	43
A Apparat von Zelmanowitz	44
B Apparat von Stephani und Becker	45
Fünfter Abschnitt Fraktionierte Destillation	46
1 Allgemeines	46
2 Fraktionierte Destillation unter vermindertem Druck	48
3 Destillation beim Vakuum des Kathodenlichts	59
4 Vakuumdestillation nach E. Fischer und Haas	60
5 Vakuumdestillation nach Bodford	63
6 Verfahren von Wohl und Losanitsch	65
7 Apparat zur trocknen Destillation im Vakuum von Pauly und Neukam	67
Sechster Abschnitt Destillation mit Wasserdampf	68
Fraktionierte Destillation mit Wasserdampf	70
Dampfdestillation unter vermindertem Druck	71
Destillation mit gespanntem Wasserdampf	72
Siebenter Abschnitt Trocknen fester Körper und Kristallwasserbestimmung	74
1 Trocknen bei hoherer Temperatur	74
2 Trocknen im Vakuum	78
3 Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur	80
4 Weitere Angaben	81
Achter Abschnitt Trocknen von Flüssigkeiten	82
Nachweis von Feuchtigkeits Spuren in organischen Substanzen	84

Zweites Kapitel

Kriterien der chemischen Reinheit und Identitätsproben Bestimmung der physikalischen Konstanten

Erster Abschnitt Schmelzpunktbestimmung	87
Allgemeine Bemerkungen	87
Ausführung der Schmelzpunktbestimmung im Capillarrohrchen	91
Schmelzpunktapparat von Anschütz und Schultz	92
Apparat von C. F. Roth	93
Apparat von Landsiedl	93
Apparat von Joh. Thiele	95
Schmelzpunktbestimmung farbiger oder gefärbter Substanzen	96
Schmelzpunktbestimmung von hochschmelzenden und sogenannten unschmelzbaren Verbindungen	97
Schmelzpunktbestimmung von Substanzen, die bei hoher Temperatur luftempfindlich sind	98
Schmelzpunktbestimmung sehr niedrig schmelzender Substanzen	99
Schmelzpunktbestimmung klebriger Substanzen	99
Schmelzpunktbestimmung von Substanzen mit salbenartiger Konsistenz	100
Schmelzpunktbestimmung unter dem Mikroskop	101
Schmelzpunktbestimmung mittels des elektrischen Stromes	102
Bestimmung des Schmelzpunktes in der Wärme zeitschlüssiger oder explosiver Substanzen	103
Schmelzpunktbestimmung hygroskopischer Körper	104
Schmelzpunktbestimmung mittels des „Biot-Maquenne“	104

Zweiter Abschnitt Bestimmung des Stickstoffs	Seite
1 Qualitativer Nachweis des Stickstoffs	180
2 Quantitative Bestimmung des Stickstoffs	182
A Methode von Dumas	182
Gleichzeitige Bestimmung von Stickstoff und Wasserstoff	192
B Methode von Varentzapp und Will	193
C Methode von Kjeldahl	195
D Methode von Dönnstedt	197
E Analyse von Salpetersäureestern	200
Dritter Abschnitt Bestimmung der Halogene	203
1 Qualitativer Nachweis von Chlor, Brom und Jod	203
A Methode von Beilstein	203
B Andere Methoden zum Nachweise der Halogene	204
2 Quantitative Bestimmung der Halogene	205
A Allgemein anwendbare Methoden	205
1 Die Kalkmethode	205
2 Ähnliche Methoden	208
Methode von Piria und Schiff	209
3 Methode von Kopp und Klobukowski	210
4 Methode von Carius	210
5 Methode von Zulkowsky und Lepcz	212
6 Methode von Fringsheim	212
B Methoden von beschränkterer Anwendbarkeit	214
1 Methoden zur Chlorbestimmung	214
Methode von Edinger	217
Methode von Wairon	214
Bestimmung von Chlor in den Seitenketten aromatischer Verbindungen (K. F. Schulze)	211
Analyse von Sauerchloriden (Hans Meyer)	215
Salzsäurebestimmung bei der Sauerstoffnachbestimmung nach Neumann	216
2 Methoden zur Brom- und Jodbestimmung	217
Methode von Kekulé	217
Methode von Krieger	217
Methode von Schützen	218
C Berechnung der Analysen	218
D Halogenbestimmung und Berechnung der Analyse, wenn nicht zwei Halogene gleichzeitig vorhanden sind	219
1 Die Substanz enthält Chlor und Brom	219
2 Die Substanz enthält Chlor und Jod	219
3 Die Substanz enthält Brom und Jod	219
4 Die Substanz enthält alle drei Halogene	220
5 Analyse der Jodchloride	220
6 Berechnung der Anzahl addierter und substituierter Halogenatome in Substanzen, welche bereits ein anderes Halogen enthalten	220
Vierter Abschnitt Bestimmung des Schwefels	221
1 Qualitativer Nachweis des Schwefels	221
Reaktion von Vohl	221
Reaktion von Marsh	222
Mikrochemische Reaktion von Emich	222
Blutschwefel des Schwefel	222
2 Quantitative Bestimmung des Schwefels	222
A Methoden des Schmelzens oder Erhitzens mit oxydierenden Zusätzen	223
a) Methode von Asboth	223
b) Methode von Liebig und Du Rösch	225
c) Ähnliche Methoden von geringerer Bedeutung	226

	Seite
B Methoden, bei welchen die Oxydation der schwefelhaltigen Substanz durch gasförmigen Sauerstoff bewirkt wird	227
I Methode von Brugelmann	227
1 Feste Substanzen aller Art, sowie flüssige, nicht flüchtige Verbindungen	228
2 Flüssige flüchtige Verbindungen	231
3 Maßanalytische Bestimmung der Schwefelsäure	235
a) Nach Brugelmann	235
b) Methode von Tarugi und Bianchi	236
II Methode von Barlow	237
C Methoden der Oxydation auf nassem Wege	241
a) Methode von Carius	241
b) Methode von Messinger	242
c) Schwefelbestimmung auf elektrolytischem Wege	243
D Bestimmung des „bleischwarzen“ Schwefels	245
Fünfter Abschnitt Bestimmung der übrigen Elemente, welche in organische Substanzen eingeführt werden können	247
1 Aluminium	247
2 Antimon	248
3 Argon	250
4 Arsen	250
5 Barium	255
6 Beryllium	256
7 Blei	257
8 Bor	258
9 Cadmium	260
10 Caesium	262
11 Calcium	262
12 Cesium	264
13 Chlor	264
14 Eisen	265
15 Fluor	270
16 Gold	274
17 Kalium	275
18 Kobalt	277
19 Kupfer	278
20 Lithium	280
21 Magnesium	281
22 Mangan	282
23 Molybdän	283
24 Natrium	283
25 Nickel	284
26 Palladium	285
27 Phosphor	285
28 Platin	290
29 Quecksilber	291
30 Rubidium	296
31 Sauerstoff	297
32 Selen	299
33 Silber	302
34 Silicium	303
35 Strontium	305
36 Tellur	305
37 Thallium	306
38 Thorium	308
39 Zinn	308
40 Uran	309

41	Wismut	310
42	Wolfram	311
43	Zink	313
44	Zinn	313
45	Zirkon	315
Sechster Abschnitt Aschenbestimmung und Aufschließung organischer Substanzen auf nassem Wege		315
1	Aschenbestimmung	315
2	Aufschließung organischer Substanzen auf nassem Wege	316
	Zerstörung der organischen Substanz nach Gras und Gintl	316
	Aufschließungsmethode (Säuregemisch Veraschung) von Alb. Neumann	318
	Aufschließung durch Elektrolyse	319
Siebenter Abschnitt Ermittlung der empirischen Formel		320

Viertes Kapitel

Ermittlung der Molekülgröße.

Erster Abschnitt Ermittlung des Molekulargewichtes auf chemischem Wege		322
Zweiter Abschnitt Bestimmung des Molekulargewichtes vermittle physikalischer Methoden		323
1	Molekulargewichtsbestimmung aus der Dampfdichte	323
A	Dampfdichtebestimmung bei Atmosphärendruck nach V. Meyer	324
B	Dampfdichtebestimmung unter vermindertem Druck	332
	Verfahren von Bleier und Kohn	332
2	Molekulargewichtsbestimmung aus der Gefrierpunktniedrigung	336
A	Verfahren von Beckmann	337
B	Apparat von Baumann und Piom	343
C	Depressimeter von Eijkman	344
D	Berechnung der Resultate bei den Gefrierpunktsbestimmungen	345
E	Wahl des Lösungsmittels	346
3	Molekulargewichtsbestimmung aus der Siedepunkterhöhung	347
A	Direkte Siedemethode	347
	Verfahren von Beckmann	347
a)	Älterer Apparat	347
b)	Modifizierter Apparat (mit Luftmantel)	351
B	Indirekte Siedemethode	357
1	Methode von Landsberger	357
2	Modifikation des Landsbergerischen Verfahrens von McCoy	362
3	Modifikation des Landsbergerischen Verfahrens von E. B. Ludlam und Young	364
4	Apparat von Lehnert	364
5	Neuere Siedepunkte für Heizung mit stromerzeugenden Dampf von Beckmann	367
C	Berechnung des Molekulargewichtes	376
D	Wahl des Lösungsmittels	377
4	Molekulargewichtsbestimmung durch Dampfdruckmessung unter dem Mikroskop	377
5	Molekulargewichtsbestimmung aus der Dampfdruckerniedrigung	377

Zweiter Teil

Ermittelung der Stammsubstanz.

Erstes Kapitel

Abbau durch Oxydation.

	Seite
Erster Abschnitt Allgemeine Bemerkungen über die Oxydationsmittel	382
1 Übermangansaure	382
2 Chromsaure	381
Oxydierende Acetylheung	384
Isolierung der Reaktionsprodukte	385
3 Salpetersäure	383
Abscheidung von Pyridincarbonsäuren	386
Zweiter Abschnitt Aboxydieren von Seitenketten	387
Benzolderivate	387
Naphthalinreihe	388
Pyridinreihe	388
Oxydation von Chinolinderivaten mit Chromsaure	389
Oxydation von Chinolinderivaten mit Permanganat	389
Dritter Abschnitt Überführung von Alkoholen in Aldehyde (Ketone) und Säuren	390
Vierter Abschnitt Oxydation der Ketone	392
1 Chromsaure	392
2 Kaliumpermanganat	393
Fünfter Abschnitt Abbau der Methylketone $R \cdot COCH_3$ zu Säuren $R \cdot COOH$	393
1 Oxydationen mit Hypojodit (Liebens Jodotormreaktion)	393
2 Oxydationen mit Hypobromit	395
3 Oxydationen mit Hypochlorit	396
Sechster Abschnitt Dehydrierung cyclischer Verbindungen	396
1 Methode der erschöpfenden Bromierung von Baeyer	396
Abbau der monocyclischen Terpene	396
Dehydrogenation hydratischer Benzolcarbonsäuren	400
Dehydrogenierung der Naphthene	400
Heterocyclische Ringe	401
2 Dehydrieren durch andere Oxydationsmittel	401
Quecksilberacetat	401
Silberacetat	402
Silbersulfat	402
Kupfer	403
Bleioxyd	403
Kupfersulfat	404
Chromsaure	404
Schwefel	405
Siebter Abschnitt Oxydative Spiegung der Doppelbindung	405
1 Oxydation mit Permanganat in alkalischer Lösung	405
A Überführen ungesättigter Substanzen in gesättigte Hydroxylverbindungen	405
B Spaltung der Hydroxylderivate	400
2 Oxydation mit Ozon	409
3 Indirekte Oxydation	411
Achter Abschnitt Abbau von Substanzen mit dreifacher Bindung	414
1 Einwirkung von Oxydationsmitteln	414
2 Indirekte Oxydation	415

Zweites Kapitel

Alkalischnmelze

	Seite
1 Geschichtliches und allgemeine Bemerkungen	416
2 Ausführung der Alkalischnmelze	419
3 Alkalischnmelze der aliphatischen Säuren	421
4 Ersatz von Halogen in aromatischen Verbindungen durch die Hydroxylgruppe	422
5 Ersatz der Sulfogruppe aromatischer Verbindungen durch Hydroxyl	423
6 Ersatz der Sulfogruppe durch den Cyanoest	423
7 Direkte Überführung von Sulfosäuren in Carbonsäuren mit Natriumformiat	424
8 Anwendungen der Alkalischnmelze	425

Drittes Kapitel

Reduktionsmethoden.

Erster Abschnitt Verwandlung von Ketonen und Aldehyden in die zugehörigen Alkohole	428
1 Reduktion von Ketonen	428
2 Reduktion von Aldehyden	430
3 Reduzierende Acetylierung	431
4 Reduzierende Propionylierung und Benzoylierung	435
5 Reduzierende Alkylierung	436
Zweiter Abschnitt Zinkstaubdestillation	436
Dritter Abschnitt Reduktionen mit Jodwasserstoffsäure	439
Vierter Abschnitt Resubstitutionen	441
1 Abspaltung der Sulfogruppe	441
2 Ersatz von Hydroxylgruppen durch Wasserstoff	442
3 Abbau der Carbonsäuren	443

Dritter Teil

Qualitative und quantitative Bestimmung der organischen Atomgruppen.

Erstes Kapitel

Nachweis und Bestimmung der Hydroxylgruppe

Erster Abschnitt Qualitativer Nachweis der Hydroxylgruppe	447
1 Reaktionen der primären Alkohole	447
A Nitrosäureprobe von V Meyer und Lohrer	447
B Reaktion von Stephan	448
C Reaktion von Hell	449
D Reaktion von Jancoschenko	452
E Oxydation der Alkohole	452
F Esterifizierungsgeschwindigkeit	452
G Alkylschwefelsäuren	452
H Reaktion mit Brom	452
2 Reaktionen der sekundären Alkohole	452
A Pseudonitroreaktion	452
B Reaktion mit Brom	453

	Seite
C Reaktion mit Halogenwasserstoffsäuren	453
D Reaktion von Chancel	453
E Reaktion von Jaroschenko	453
F Oxydation der Alkohole	453
G Esterifizierungsgeschwindigkeit	453
3 Reaktionen der tertiären Alkohole	454
A Verhalten der Jodide	454
B Verhalten gegen Brom	454
C Verhalten gegen Phthalsäureanhydrid	454
D Reaktion von Chancel	454
E Einwirkung von Phosphortrichlorid	454
F Reaktion von Deniges	454
G Verhalten gegen Essigsäureanhydrid	455
H Verhalten bei der Oxydation	455
I Verhalten gegen Bariumoxyd	455
K Reaktion von Hell und Uiech	455
L Reaktion von Semmler	455
M Verhalten gegen Halogenwasserstoffsäuren und Säurechloride	455
N Verhalten gegen Neflé's Reagens	456
4 Weitere Reaktionen der einwertigen Alkohole	456
A Reaktion von B v Bitto	456
B Esterifizierungsgeschwindigkeit	456
C Kryoskopisches Verhalten	459
D Reaktion von Tschugaeff	459
E Säurechloridreaktion	459
F Verhalten gegen Chlorcalcium	459
G Verhalten beim Erhitzen	460
H Reaktion von Sabatier und Senderens	460
I Reaktion von Bouveault	460
K Reaktion von Becquerel	460
L Reaktion von Henry	460
5 Reaktionen der mehrwertigen Alkohole	461
A Esterifizierungsgeschwindigkeit	461
B Verhalten gegen organische Säurechloride	461
C Einwirkung verdünnter Säuren	461
D Reaktion von Klein und Jahn	461
6 Reaktionen des phenolischen Hydroxyls	462
A Eisenchloridreaktion	462
B Liebermannsche Reaktion	466
C Verhalten gegen Brom und Jod	467
D Verhalten gegen Natriumamid	468
E Verhalten gegen Diazokörper	469
F Verhalten der Phenole gegen Alkylierungsmittel	476
G Benzylhering der Phenole	483
H Verhalten gegen Kalihydratlauge	484
I Kryoskopisches Verhalten	485
K Verhalten gegen Phenylhydrazin	486
7 Reaktionen der zweiwertigen Phenole	486
A Reaktionen der Ortho-Verbindungen	486
a) Eisenchloridreaktion	486
b) Reaktion von Causse	486
c) Heteroanilinbildung	487
d) Regel von Liebermann und Kostanecki	487
B Reaktionen der Meta-Verbindungen	488
a) Eisenchloridreaktion	488
b) Fluoreszenzreaktion	488
c) Überführung in Oxy-carbonsäuren	488
d) Verhalten bei der Alkylierung	489

	Seite
e) Reaktion von Scholl und Leitch	189
f) Einwirkung von salpetrigem Säure	189
g) Chlorierungssetz	190
C Reaktionen des Paracetins	190
a) Eisenchloridreaktion	190
b) Chlorfärbung in Chloroform	190
c) Verhalten gegen Hydroxylamin	191
d) Verhalten bei der Alkylierung	191
S Reaktionen der dreiwertigen Phenole	191
A Verhalten der vicinalen Verbindungen	191
a) Eisenchloridreaktion	191
b) Verhalten gegen Bromat	191
c) Verhalten gegen Jod	191
d) Verhalten gegen Sauerstoff	191
e) Verhalten beim Alkylieren	191
B Verhalten der asymmetrischen Verbindungen	191
a) Eisenchloridreaktion	191
b) Verhalten bei der Alkylierung	191
C Verhalten der symmetrischen Verbindungen	192
a) Eisenchloridreaktion	192
b) Fichtenspanreaktion	192
c) Verhalten beim Alkylieren	192
d) Phenolbildung	192
e) Einwirkung von salpetrigem Säure	192
9 Reaktionen der Oxymethylengruppe	193
Phenylacetylen als Endoxygen	193
Sauerchloridreaktion	194
Ammoniakreaktion	194
Eisenchloridreaktion	194
Titration von Endoxygen	195
Physikalische Untersuchungsmethoden	196
Zweiter Abschnitt Quantitative Bestimmung der Hydroxylgruppe	197
I. Acetylierungsmethoden	199
A Verfahren zur Acetylierung	199
Acetylierung mittels Acetylchlorid	199
Acetylierung mit Essigsäureanhydrid	202
Acetylierung durch Essigsäure	207
Acetylierung durch Chloracetylchlorid	208
Nicht acetylierbare Hydroxyle	208
B Isolierung der Acetylprodukte	209
C Qualitativer Nachweis des Acetyls	210
D Quantitative Bestimmung der Acetylgruppen	210
Verseifungsmethoden	210
Verseifung durch Wasser	210
Verseifung mit Kalium- oder Natriumhydroxid	211
Kalte Verseifung	212
Natriumalkoholat	211
Verseifung mit Kaliumacetat	211
Verseifung durch Ammoniak	211
Verseifung durch Piperidin	215
Verseifung durch Anilin	215
Verseifung mit Barium, Kalk oder Magnesia	215
Verseifung durch Säuren	217
Essigsäure	217
Benzol-(Naphthalen)-sulfonsäure	217
Salzsäure und Schwefelsäure	217
Methode von Wenzel	218
Jodwasserstoffsäure	222

	Seite
Additionsmethode	522
Wägung des Kaliumacetats	523
Destillation mit Phosphorsäure	522
Methode von Fickin	524
2 Benzoylierungsmethoden	524
A Verfahren der Benzoylierung	524
Benzoylieren mittels Benzoylchlorid	525
Benzoylieren in Pyridinlösung	528
Benzoylimid	529
Benzoylieren mit Benzoesäureanhydrid	529
Benzoylieren mittels substituierter Benzoesäurederivate und	
Acylierung durch Benzol-(Toluol)sulfonsäurechlorid	531
Darstellung der substituierten Benzoesäurederivate und des	
Benzolsulfonsäurechlorids	532
B Analyse der Benzoylderivate	534
3 Acylierung durch andere Säureester	536
Propionlieren	536
Methode von Fittich und Hollandt	537
Chlorkohlensäureester	538
Phenylacetansäurechlorid	538
Furoylierung	538
4 Darstellung von Carbanilen mittels Harnstoffchlorid	539
Substituierte Harnstoffchloride	540
Diphenylharnstoffchlorid	541
5 Bestimmung der Hydroxylgruppe durch Phenylisocyanat	543
6	544
7	545
8 Alkylierung der Hydroxylgruppe	546
9 Benzoylierung der Hydroxylgruppe	547
10 Einwirkung von Natriumamid	547
11 Darstellung von Dimtrophyläthern	547
12 Quantitative Bestimmung der Hydroxylgruppe mit Hilfe magnetonischer Verbindungen	547

Zweites Kapitel

Nachweis und Bestimmung der Carboxylgruppe

Erster Abschnitt Qualitative Reaktionen der Carboxylgruppe	552
1 Nachweis des Vorhandenseins einer Carboxylgruppe	553
2 Reaktionen der Carboxylgruppe, welche durch die Beweglichkeit des Wasserstoffs bedingt sind	556
A Salzbildung	556
B Esterbildung	557
C Kryoskopisches Verhalten	557
D Leitfähigkeitsbestimmung	557
3 Reaktionen der Carboxylgruppe, welche auf dem Einsetze der Hydroxylgruppe basieren	558
A Säurechloridbildung	558
B Säureamidbildung	558
C Säureamide und Toluide	559
D Säurehydrazide	559
4 Abspaltung der Carboxylgruppe	561
A Verhalten der primären Säuren	561
B Sekundäre Säuren	562
C Tertiäre Säuren	562
Quantitative Kohlensäureabspaltung	564
Abspaltung von Kohlenoxyd	566

5	Unterscheidung der primären, sekundären und tertiären Säuren	Seite 768
A	Ermittlung der Esterifizierungsgeschwindigkeit	768
B	Unterscheidung der primären, sekundären und tertiären Säuren	769
Zweiter Abschnitt Quantitative Bestimmung der Carboxylgruppe		571
1	Analyse der Metallsalze der Säure	571
2	Titration der Säuren	572
3	Indirekte Methoden	573
A	Carbonatmethode	576
B	Ammoniakmethode	576
C	Schwefelwasserstoffmethode	577
D	Jod-Sauerstoffmethode	580
4	Bestimmung der Carboxylgruppen durch Esterifikation	582
	Esterifikation mittels Säuren und Alkohol	582
	Steinsäure Behandlung	586
	Darstellung der Ester aus den Säurechloriden	587
	Dimethylolmit	590
	Esterifizierungen mittels Halogenalkyl	591
	Esterifizierungen mit Dimethan	592
	Esterifizierung von Fettsäuren mittels Chloraceton	594
5	Bestimmung der Basizität der Säuren aus der elektrischen Leitfähigkeit ihrer Natriumsalze	594
	Darstellung von Leitfähigkeitswasser	598
Dritter Abschnitt Säureanhydride		602
1	Additionsreaktionen der Säureanhydride	603
	Quantitative Bestimmung reicherer Säureanhydride nach Menshutkin und Wasiljew	603
2	Verhalten gegen Zinkäthyl	604
3	Einwirkung von Hydroxylamin	604
4	Einwirkung von Hydrazinhydrat	605
5	Phthalimideaktion	605
Vierter Abschnitt Oxyaciden		606
1	Reaktionen der aliphatischen Oxyaciden	606
A	α Oxyaciden	606
	Verhalten beim Erhitzen	606
	Verhalten gegen Bleisuperoxyd, Braunstein, Wasserstoffsuperoxyd und Mercurisalze	609
	Verhalten gegen Mineralsäuren und Thionylchlorid	606
	Verhalten gegen Borsäure	607
	Chlorhydratreaktion von Wallach	607
	Schmelzbarkeit der Natriumsalze	607
B	β Oxyaciden	607
	Verhalten beim Erhitzen	607
	Verhalten gegen Mineralsäuren	608
	Verhalten gegen Kalilauge	608
C	γ Oxyaciden	608
D	δ Oxyaciden	608
2	Reaktionen der aromatischen Oxyaciden	608
A	α Oxyaciden	608
	Eisenchloridreaktion	608
	Chlorhydratreaktion	608
	Verhalten gegen Phosphorpentachlorid	608
	Verhalten bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol	609
	Einwirkung von Phosgen und Phosphorylchlorid	609
	Reaktion von Nöling	610
B	m-Oxyaciden	610
	Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure	610
	Reduktion nach Ladenburg	610
	Eisenchloridreaktion	610

Inhaltsverzeichnis

XIX

C	p-Oxysäuren	Seite
	Verhalten gegen Chloroform	611
	Eisenchloridreaktion	611
	Verhalten gegen Thionylchlorid	611
Fünfter Abschnitt	Verhalten der Lactongruppe	611
1	Verhalten gegen Alkalien	611
2	Lactone als Pseudosäuren	613
3	Verhalten der Lactone gegen Ammoniak	614
4	Verhalten der Lactone gegen Phenylhydrazin und Hydrazinhydrat	615
5	Einwirkung aliphatischer und aromatischer Amine	616
6	Einwirkung von Kaliumsulfhydrat	616
7	Einwirkung von Hydroxylamin	616
8	Einwirkung von Chlor- und Bromwasserstoffsäure	616
9	Reduktion durch naszierenden Wasserstoff	616

Drittes Kapitel

Nachweis und Bestimmung der Carbonylgruppe.

Erster Abschnitt	Qualitativer Nachweis der Carbonylgruppe	617
1	Reaktionen, welche der Carbonylgruppe überhaupt eigentümlich sind	618
a)	Acetalbildung	618
b)	Darstellung von Phenylhydrazonen	621
	Phenylhydrazinparasulfosäure	624
c)	Darstellung substituierter Hydrazone	625
	Para-ortho-phenylhydrazin	625
	Meta-ortho-phenylhydrazin	627
	Para-ortho-phenylhydrazin	627
	Ortho-ortho-phenylhydrazin	628
	Para-dinitro-dibenzylhydrazin	628
	2,4-Dinitrophenylhydrazin	629
	Methylphenylhydrazin	629
	Benzylphenylhydrazin	631
	Diphenylhydrazin	642
	β -Naphthylhydrazin	633
	Isonerie bei Hydrazonen	635
	Spaltung der Hydrazone	635
d)	Darstellung von Oximen	635
	Aldoxime	636
	Ketoxime	637
	Oxime aus Thioverbindungen	640
*	Doppelverbindungen der Oxime	641
	Verhalten ungesättigter Carbonylverbindungen gegen Hydroxylamin	642
	Verhalten der Xanthon- und Flavonolivate gegen Hydroxylamin	642
e)	Darstellung von Semicarbazonen	643
	Trennung und Bestimmung von Carbonylverbindungen nach der Michaelischen Semicarbazidmethode	650
f)	Darstellung der Thiosemicarbazone	650
g)	Darstellung von Aminoguanidinderivaten der Ketone	652
h)	Benzhydrazid und seine Derivate	653
i)	Semioxamazid	655
k)	Paraaminodimethylanilin	655
l)	Nitrobenzylmercaptale und -mercaptale	656
m)	Aminozobenzol	657

	Seite
n) Farbenreaktionen der Carbonylverbindungen	607
1 Nitroprussidnatrium	657
2 Reaktion mit Metadinaminon	658
3 Bildung von Bromtitioskopolern	659
2 Reaktionen, welche speziell den Aldehyden eigentümlich sind	660
I Reduktionswirkungen	660
a) Sauerstoffaktivierung	660
b) Silberspiegelreaktion	660
c) Reduktion des Fehlingschen Lösung	661
II Farbenreaktionen	661
a) Verhalten gegen fuchsin-schweflige Säure	661
b) Verhalten gegen Diazobenzolsulfonsäure	662
c) Verhalten gegen alkoholische Pyridinlösung	663
III Additionsreaktionen der Aldehyde	663
1 Verhalten gegen Sulfite	663
Quantitative Bestimmung der Aldehyde nach Ripper	665
Methode von Tiemann	666
2 Bildung von Aldehydammoniak	666
3 Aldolkondensation	667
4 Verhalten gegen Zinkalkyl	669
5 Reaktion von Angel und Rimini (Nitroxyreaktion)	670
IV Kondensationsreaktionen	673
a) Dobnersche Reaktion	673
b) Reaktion von Einhorn	675
c) Kondensation der Aldehyde mit Dimethylhydrosulfon	676
d) Weitere Aldehydreaktionen	679
Zweiter Abschnitt Quantitative Bestimmung der Carbonylgruppe	679
1 Methode von Hugo Stiecho	679
Modifikation des Stracheschen Verfahrens durch Kautler und Watson Smith	683
2 Methode von Petienko Kritschenko und Loidkipandze	685
3 Jodometrische Methode von E v Meyer	685
4 Verfahren von Hanus	686
Dritter Abschnitt Nachweis von der Carbonylgruppe benachbarten Methyl- (Methyl-) Gruppen	687
1 Reaktion mit Benzaldehyd	687
2 Reaktion mit Furfuol	688
3 Reaktion mit Oxalsäureester	688
4 Einwirkung von salpetriger Säure	689
5 Einwirkung aromatischer Nitrosoverbindungen	690
6 Kondensationen mit Naphthochinonsulfonsäure	691
7 Reaktion mit Benzoldiazonumchlorid	691
Vierter Abschnitt Verhalten der Diketone	692
1 Verhalten der α Diketone oder 1,2-Diketone	692
a) Chinohalmbildung	692
b) Glycolalmbildung	693
c) Einwirkung von Hydroxylamin	693
d) Einwirkung von Phenylhydrazin	694
e) Verhalten gegen Semicarbazid	694
f) Einwirkung von Alkalen	695
g) Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd	696
2 Verhalten der β Diketone oder 1,3-Diketone	696
a) Bildung von Metallverbindungen	696
b) Verhalten gegen Semicarbazid	696
c) Verhalten gegen Hydroxylamin	697

	Seite
d) Verhalten gegen Phenylhydrazin	697
Ausführung der Pyrazolreaktion	698
Diphenylmethandimethyldihydrazin	698
3 Verhalten der γ Diketone oder 1 4 Diketone	698
Pyrrolreaktion	698
Verhalten gegen Phenylhydrazin	699
Isatmreaktion	699
4 Verhalten der 1 4 Chinone	699
a) Verhalten gegen Hydroxylamin	699
b) Verhalten gegen Phenylhydrazin	700
c) Verhalten gegen Alkohole und Chlorzink	703
d) Verhalten gegen Aminoguanidin und Semicarbazid	703
e) Verhalten gegen Benzolsulfonsäure	703
f) Quantitative Bestimmung des Chinonsauerstoffs	703
5 Verhalten der 1 5 Diketone	703
6 1 6- und 1 7-Diketone	705
Fünfter Abschnitt Reaktionen der Ketonsäuren	705
1 α -Ketonsäuren	705
a) Verhalten beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren	705
b) Perkinische Reaktion	705
c) Kondensation mit Dimethylanilin und Chlorzink	706
d) Verhalten gegen Thionylchlorid	706
e) Verhalten gegen Phenylmercaptan	706
f) Verhalten gegen Wasserstoffsuperoxyd	707
g) Verhalten gegen thiophenhaltiges Benzol	707
2 β Ketonsäuren	707
a) Verhalten der Ester	707
Seitenspaltung	707
Ketonspaltung	707
Kohlenoxydspaltung	707
b) Metallverbindungen	708
c) Reaktionen der Methylengruppe	708
d) Phenylmercaptan	708
e) Pyrazolreaktion	708
3 γ -Ketonsäuren	708
a) Verhalten beim Erhitzen	708
b) Verhalten gegen Essigsäureanhydrid	709
c) Verhalten gegen Phenylmercaptan	709
d) Pyrrolreaktion	709
4 δ Ketonsäuren	709
5 Aromatische α -Ketonsäuren	709
a) Verhalten gegen Säureanhydride	709
b) Verhalten bei der Oximierung	709
c) Esterbildung mittels Thionylchlorid	710
Sechster Abschnitt Reaktionen der Zuckerarten und Kohlenhydrate	710
1 Allgemeine Reaktionen	710
a) Verhalten gegen polarisiertes Licht	710
b) Verhalten gegen verdünnte Säuren	710
c) Verhalten gegen konzentrierte Salpetersäure	711
d) Verhalten gegen wasserfreie Salzsäure	712
e) Verhalten gegen Hefen	712
f) Verhalten gegen Fehlingsche Lösung	712
g) Reaktionen der Aldehyd-(Keton-)Gruppe in den Zuckerarten	713
a) Verhalten gegen Phenylhydrazin	713
β) Verhalten gegen Bromwasserstoff	714
γ) Verhalten gegen Brom	715

	Seite
d) Reaktion von Seliwanoff	715
e) Reaktion von Molisch	716
f) Quantitative Bestimmung von Aldosen	717
2 Qualitative Reaktionen auf Pentosen, Pentosane und gepaarte Glucuronsäuren	718
a) Phloroglucinprobe	718
b) Orcinprobe	718
c) Naphthoresorcinprobe	719
3 Quantitative Bestimmung der Pentosen und Pentosane	720
Purpurobestimmung mit Phloroglucin	720
Anwendung von Semioxamazid	722
Barbitursäure	722
4 Biochemischer Nachweis von Rohrzucker und Glucosen nach Bourquelot	723
a) Nachweis des Zuckers in Pflanzen mit Hilfe von Invertin	723
b) Nachweis von Glucosiden mittels Emulain	724

Viertes Kapitel

Methoxylgruppe und Athoxylgruppe. — Höhere Alkoxyale. — Methylenoxydgruppe — Brückensauerstoff

Erster Abschnitt Methoxyl- und Athoxylgruppe	725
1 Qualitative Unterscheidung der Methoxyl- und der Athoxylgruppe	725
2 Quantitative Bestimmung der Methoxylgruppe	726
a) Methode von Zeisel	726
1 Verfahren für nicht flüchtige Substanzen	730
2 Modifikation des Verfahrens für leicht flüchtige Substanzen	731
3 Bemerkungen zur Zeiselschen Methode	732
b) Modifikationen des Verfahrens durch Griegor	734
3 Quantitative Bestimmung der Athoxylgruppe	735
4 Methoxyl-(Athoxyl-)Bestimmungen in schwefelhaltigen Substanzen	736
5 Bestimmung höhermolekularer Alkyloxyde	738
Zweiter Abschnitt Methylenoxydgruppe	739
1 Qualitativer Nachweis der Methylenoxydgruppe	739
2 Quantitative Bestimmung der Methylenoxydgruppe	740
A Methode von Clowes und Tollens	740
a) Verfahren für Formaldehyd leicht abgebende Substanzen	741
b) Verfahren für resistente Methylenether	741
B Nachweis der labil gebundenen Methylengruppen nach Votoček und Veselý	742
Dritter Abschnitt Brückensauerstoff	743
1 Aufspaltung der cycloischen Äther	743
a) Aufspaltung durch Jodwasserstoffsäure	743
b) Aufspaltung durch Schwefelsäure	744
c) Aufspaltung durch Aluminiumchlorid	744
d) Aufspaltung durch Alkali	744
2 Aufspaltung der cycloischen Äther (Alkylenoxyde usw.)	744
3 Additionsreaktionen der Alkylenoxyde	748
4 Unterscheidung der Alkylenoxyde von den Aldehyden	749
a) Verhalten gegen Nitroparaffine	749
b) Verhalten gegen Hydroxylamin	749
c) Verhalten gegen Zinkalkyle	749
5 Verhalten der Alkylenoxyde gegen Magnesiumchlorid	750

Fünftes Kapitel

Primäre, sekundäre und tertiäre Amingruppen. — Ammoniumbasen. —
Nitrilgruppe — Isonitrilgruppe. — An den Stickstoff gebundenes Alkyl —
Betaingruppe. — Saureamide — Saureamide

	Seite
Erster Abschnitt Primäre Amingruppe	751
A Qualitative Reaktionen	751
1 Isonitrilreaktion	751
2 Senfreaktion	752
3 Einwirkung von Thionylchlorid	752
4 Lauthsche Reaktion	755
5 Acylierung der Aminbasen	755
a) Acetylierungsmethoden	756
Thioessigsäure	758
Diacetylierung	758
Nicht acetylierbare Amine	759
b) Benzoylierungsmethoden	759
c) Faroylierung	762
d) Phenylsulfochlorid	763
e) Anthrachinonsulfochlorid	765
f) Naphthalmsulfochlorid	766
g) Phenylisocyanat	767
h) Naphthylisocyanat	769
i) Carboäthylisocyanat	769
k) Naphthochinonsulfosäure	770
l) Dinitrotribenzol	770
m) Dinitrochlorbenzol	771
n) Pikrylchlorid	771
6 Verhalten gegen Metaphosphorsäure	771
7 Farbenreaktionen mit Nitroprussidnatrium	772
8 Verhalten gegen Orthoxylenbromid	772
9 Verhalten gegen 1,5 Dibromnaphthalin	773
10 Einwirkung von Nitrosylchlorid	774
11 Einwirkung von salpetriger Säure	774
12 Einwirkung von Zinkäthyl	775
13 Einwirkung von Schwefeltrioxid	775
B Quantitative Bestimmung der primären Amingruppe	776
I Bestimmung aliphatischer Amingruppen	776
a) Mittels salpetriger Säure	778
Verfahren von Hans Meyer	776
Methode von Stank	777
b) Analyse von Salzen usw.	780
II Bestimmung aromatischer Amingruppen	780
1 Titration der Salze	780
2 Methoden, welche auf der Diazotierung der Amingruppe beruhen	781
a) Überführung der Base in einen Azofarbstoff	781
b) Indirekte Methode	782
c) Azomidmethode	782
d) Sandmeyer-Gattermannsche Reaktion	783
Bemerkung zur vorstehenden Methode	785
Verhalten der Diamine gegen salpetrige Säure	791
Verhalten der Amine der Pyridinreihe gegen sal- petrige Säure	792
3 Analyse von Salzen und Doppelsalzen	792
Nitron	793
Pikrinsäure	793
Pikrolonsäure	794

	Seite
Goldchloriddoppelsalze	796
Platinchloriddoppelsalze	797
Eisenchloriddoppelsalze	797
4 Acylieren von Basen	798
C Reaktionen der Aminosäuren	798
Aliphatische Aminosäuren	798
Aromatische Aminosäuren	799
Aminosäuren der Pyridinreihe	803
D Reaktionen der aromatischen Diamine	804
a) Reaktionen der Orthodiamine	804
1 Einwirkung organischer Säuren	804
2 Verhalten gegen salpetrige Säure	804
3 Einwirkung von Aldehyden	804
4 Verhalten gegen Rhodanammonium	805
5 Verhalten gegen Allylsenol	805
6 Chinoverdinreaktion	805
b) Reaktionen der Metadiamine	807
1 Einwirkung organischer Säuren	807
2 Verhalten gegen salpetrige Säure	807
3 Chrysoidinreaktion	807
4 Einwirkung von Aldehyden	807
5 Verhalten gegen Rhodanammonium	807
6 Verhalten gegen Senföle	807
c) Reaktionen der Paradiamine	807
1 Verhalten bei der Oxydation	808
2 Farbenreaktionen	808
a) Reaktion von Lauth und Berntson	808
b) Indaminreaktion	808
c) Indophenolreaktion	808
d) Safraninreaktion	809
Zweiter Abschnitt Imidgruppe	810
A Qualitative Reaktionen der sekundären Amine	810
1 Verhalten gegen Schwefelkohlenstoff	810
2 Acylierung der Imidbasen	810
3 Reaktion von Hinsberg	810
4 Verhalten gegen Orthoxylylenbromid	810
5 Verhalten gegen 1,5-Dibrompenta	811
6 Verhalten gegen Thionylchlorid	811
7 Verhalten gegen Phosphorchlorid	811
8 Einwirkung von Nitrosylchlorid	812
9 Einwirkung von salpetriger Säure	812
10 Einwirkung von Zinkäthyl usw	813
B Quantitative Bestimmung der Imidgruppe	813
a) Acylierungsverfahren	813
b) Analyse von Salzen und Doppelsalzen	815
c) Abspaltung des Ammoniakrestes	815
d) Darstellung der Nitrosamine	815
Dritter Abschnitt Tertiäre Amine	815
A Qualitative Reaktionen der tertiären Amine	815
1 Einwirkung von salpetriger Säure	815
2 Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid	816
3 Verhalten gegen Ferrocyanwasserstoffsaure	816
4 Verhalten gegen Orthoxylylenbromid	817
5 Verhalten gegen 1,5-Dibrompenta	817
B Trennungsmethoden primärer, sekundärer und tertiärer Basen	818
C Quantitative Bestimmung des typischen Wasserstoffs der Amine	818
1 Titrimetrische Methode von Schiff	818
2 Methode der erschöpfenden Methylierung von Hofmann	819

	Seite
Vierter Abschnitt Reaktionen der Ammoniumbasen	823
Ausführung der Leitfähigkeitsbestimmungen bei Ammoniumbasen	827
Quantitative Bestimmung der quaternären Basen	828
Fünfter Abschnitt Bestimmung der Nitrilgruppe	828
I Qualitative Reaktionen der Nitrilgruppe	828
Verseifung zu Säureamid und Säure	829
Überführung in Amidoxime	830
II Quantitative Bestimmung der Nitrilgruppe	830
Sechster Abschnitt Isonitrilgruppe	830
I Qualitative Reaktionen der Isonitrilgruppe	831
II Quantitative Bestimmung der Isonitrilgruppe	832
Siebenter Abschnitt Nachweis von an Stickstoff gebundenem Alkyl	833
I Qualitativer Nachweis von n-Alkylgruppen	833
II Quantitative Bestimmung der Methylgruppe	834
a) Ausführung der Bestimmung wenn am ein Alkyl am Stickstoff vorhanden ist	834
b) Mehrere Alkylgruppen	835
c) Bestimmung der Alkylgruppen nacheinander	837
d) Bestimmung des Methyls in einem Körper, der zugleich Methoxylgruppen enthält	837
e) Weitere Bemerkungen zu dieser Methode	838
III Quantitative Bestimmung der Äthylgruppe	841
Achter Abschnitt Betaingruppe	841
Phenolbetaine	843
Pseudobetaine	844
Neunter Abschnitt Säureamidgruppe	845
A Qualitativer Nachweis der Amidgruppe	845
B Quantitative Bestimmung der Amidgruppe	847
1 Verseifung der Säureamide	847
2 Bestimmung des Verlaufes der Hydrolyse von aromatischen Säureamiden	849
3 Abbau der Säureamide nach Hofmann	850
Zehnter Abschnitt Säureimidgruppe	855
1 Verhalten gegen Alkalien	855
2 Reaktion von Gabriel	856
3 Aufspaltung der Säureimide nach Hoogwerf und van Dorp	856
4 Abbau der Säureimide nach Hofmann	857

Sechstes Kapitel

Diazogruppe — Azogruppe — Hydrazogruppe — Hydrazogruppe

Erster Abschnitt Reaktionen der Diazogruppe	858
1 Diazokörper der Fettreihe	858
a) Qualitative Reaktionen	858
b) Quantitative Bestimmung der aliphatischen Diazogruppe	859
1 Bestimmung des Diazostickstoffs durch Titrieren mit Jod	859
2 Analyse des durch Verdrängen des Stickstoffs entstehenden Jodproduktes	860
3 Bestimmung des Diazostickstoffes auf nassem Wege	860
2 Aromatische Diazogruppe	862
A Reaktionen, welche unter Abspaltung des Stickstoffs verlaufen	862
1 Ersatz der Diazogruppe durch Hydroxyl	862
2 Ersatz der Diazogruppe durch Halogene	862
3 Ersatz der Diazogruppe durch Wasserstoff	862
a) Alkoholmethode	862
b) Verfahren von Mai	863

	Seite
c) Überführung in Hydrazin und Oxydation	861
d) Andere Methoden, die Diazogruppe durch Wasserstoff zu ersetzen	864
4 Ersatz der Diazogruppe durch andere Reste	864
B Reaktionen, bei welchen der Diazostickstoff erhalten bleibt (Kuppelungsreaktionen)	864
1 Bildung von Diazoammonverbindungen	864
2 Bildung von Azofarbstoffen	866
C Quantitative Bestimmung der Diazogruppe aromatischer Verbindungen	866
Zweiter Abschnitt Azogruppe	870
1 Qualitative Reaktionen der Azogruppe	870
2 Quantitative Bestimmung der Azogruppe	875
A Methode von Limpriht	875
B Methode von Knecht und Eva Hibbert	875
Dritter Abschnitt Reaktionen der Hydrazingruppe	877
1 Hydrazinverbindungen der Fettreihe	877
a) Primäre Basen	877
b) Asymmetrische (primär-tertiäre) Basen	878
c) Symmetrische (bisekundäre) Basen	879
d) Quaternäre Basen	879
2 Aromatische Hydrazinverbindungen	880
a) Primäre Hydrazine	880
1 Einwirkung von Oxydationsmitteln	880
2 Einwirkung von Reduktionsmitteln	880
3 Einwirkung von salpetriger Säure	880
4 Einwirkung von Diazobenzol	880
5 Einwirkung von Aldehyden und $K_2Cr_2O_7$ in H_2SO_4	880
Messung der Geschwindigkeit der	881
6 Saurohydrazide	881
Bulowische Reaktion	881
7 Verhalten gegen Vitriolöl	882
8 Einwirkung von Thionylchlorid	882
9 Einwirkung von Diäcetbornsteinsäureester	882
b) Sekundäre Hydrazine	883
1 Unsymmetrische primär-tertiäre Hydrazine	883
1 Löslichkeitsverhältnisse	883
2 Verhalten gegen Fehling'sche Lösung	883
3 Tetrazenbildung	883
4 Einwirkung salpetriger Säure	883
5 Einwirkung von Benzotribenzamin	884
II Symmetrische bisekundäre Hydrazine	884
c) Tertiär sekundäre und ditiertäre Hydrazine	884
3 Quantitative Bestimmung der Hydrazingruppe	885
a) Durch Titration	885
b) Jodometrische Methode von E v Meyer	885
c) Methode von Strache, Kitt und Litret	887
d) Methode von Causse	888
e) Methode von Deniges	889
Vierter Abschnitt Reaktionen der Hydrazogruppe	890
1 Aliphatische Hydrazoverbindungen	890
2 Fettaromatische Hydrazoverbindungen	890
3 Aromatische Hydrazoverbindungen	890
a) Verhalten beim Erhitzen	890
b) Acylierung und Methylierung	891
c) Verhalten gegen	891
d) Verhalten gegen salpetrige Säure	891

	Seite
e) Umlagerungsreaktionen	891
Diphenyl (Benzidin) Umlagerung	891
Semidinumlagerung	892
Reaktionen der Umlagerungsbasen Unterscheidung von Ortho- und Parasemidinen	894
1 Verhalten gegen salpetrige Säure	894
2 Verhalten beim Erhitzen mit organischen Säuren	894
3 Verhalten gegen Schwefelkohlenstoff	895
4 Verhalten gegen Salicylaldehyd	895
5 Verhalten bei der Oxydation	896
6 Bildung von Stilbazoniumbasen	896
Unterscheidung der Semidine von den Diphenylbasen	897
Siebentes Kapitel	
Nitroso- und Isonitrosogruppe — Nitrogruppe — Jodo- und Jodosogruppe — Peroxyde und Persäuren	
Erster Abschnitt Nitrosogruppe	898
I Qualitative Reaktionen	898
II Quantitative Bestimmung der Nitrosogruppe	900
1 Methode von Clausei	900
2 Methode von Knecht und Eva Hibbert	906
Zweiter Abschnitt Isonitrosogruppe	906
I Qualitative Reaktionen	906
Konfigurationsbestimmung bei Aldoximen	907
Konfigurationsbestimmung bei Ketoximen (Beckmannsche Umlagerung)	909
Einwirkung von Hydroxyhengenzen	912
Einwirkung von Hydrazinhydrat	913
Einwirkung von Phenylhydrazin	913
Reduktion der Oxime	913
Nachweis von Hydroxylamin nach Bamherger	914
2 Quantitative Bestimmung der Isonitrosogruppe	914
Dritter Abschnitt Nitrogruppe	915
I Qualitative Reaktionen	915
1 Verhalten gegen Halogene	916
2 Einwirkung von salpetriger Säure	917
3 Kuppelung mit Diazoniumsalzen	917
4 Reaktion von Konowalow	918
5 Verhalten gegen das Licht	918
6 Weitere Reaktionen der Nitrokorper	918
II Quantitative Reaktionen der Nitrokorper	918
A Methode von Limpricht	918
1 Verfahren für nicht flüchtige Verbindungen	919
2 Modifikation des Verfahrens für flüchtige Verbindungen	920
B Methode von Green und Wahl	921
C Methode von Walther	922
D Verfahren von Gattermann	922
E Methode von Knecht und Hibbert	923
F Methode von Kautler	923
Vierter Abschnitt Jodo- und Jodosogruppe	924
1 Qualitative Reaktionen	924
2 Quantitative Bestimmung der Jodo- und Jodosogruppe	925

Fünfter Abschnitt Peroxyde und Persäuren	Seite
1 Qualitative Reaktionen	926
2 Quantitative Bestimmung des aktiven Sauerstoffs	926
a) Verfahren von Fehmann und Vanino	927
b) Verfahren von Bayer und Villiger	927
3 Quantitative Bestimmung des Chlorsauerstoffs	932

Achstes Kapitel

Schwefelhaltige Verbindungen.

Erster Abschnitt Mercaptane und Thioäuren	939
1 Qualitative Reaktionen	939
a) Verhalten der Mercaptane gegen Schwermetalle	939
b) Verhalten der Mercaptane gegen schwache Oxydationsmittel	939
c) Verhalten der Thioäuren	940
2 Volumetrische Bestimmung der Mercaptane und Thioäuren	940
3 Verfahren gegen Zerevitinoff	940
Zweiter Abschnitt Analyse von Senfölen	940
Dritter Abschnitt Analyse der Thioamide und Thioharnstoffe	941
Reaktion von Tschugaeff	941
Volumetrische Bestimmung von Thioharnstoffen	943
Vierter Abschnitt Analyse der Sulfosäuren	933

Neuntes Kapitel

Doppelte und dreifache Bindungen. — Gesetzmäßigkeiten bei Substitutionen

Erster Abschnitt Doppelte Bindung	944
1 Qualitativer Nachweis von doppelten Bindungen	944
a) Permanganatreaktion von Bayer	944
b) Osmumtetroxydreaktion von Neubauer	945
c) Ozonbildung	946
d) Additionsreaktionen	946
1 Addition von Halogenen	946
2 Addition von Nitrosylchlorid	948
3 Addition von Halogenwasserstoffen	949
4 Addition von Wasserstoff	949
5 Addition von anderen Substanzen	949
e) Umlagerungen der ungesättigten Verbindungen	947
2 Quantitative Bestimmung der doppelten Bindung	950
a) Addition von Brom an Doppelbindungen	950
Methode von Parker Mellhiney	950
Apparat von Crossley und Renouf	951
b) Addition von Chlorjod (Bromjod)	952
Methode von v. Hubl	952
Modifikation der Hublschen Methode von Wijs	954
Methode von Hanus	954
c) Addition von Wasserstoff	955
Apparat von Moise und Keiser	955
Apparat von Kaufler	956
Apparat von De Koninck	956
Methode von Bedford	956
3 Ketene	962
Zweiter Abschnitt Dreifache Bindungen	963
1 Qualitative Reaktionen	963
a) Verhalten gegen ammoniakalische Kupfer- und Silberlösungen	963
b) Verhalten gegen Halogene und Halogenwasserstoffsäuren	963
c) Verhalten gegen Kalilauge	963

	Seite
d) Verhalten gegen Quecksilbersalze	963
e) Verhalten beim Erhitzen mit Wasser oder Essigsäure	963
f) Umlagerungen	963
g) Einwirkung von Ozon	964
2 Quantitative Bestimmung der doppelten Bindung	964
a) Nach Chavastelon	964
b) Nach Arth	964
Dritter Abschnitt Einfluß von neu eintretenden Atomen und Atomgruppen auf die Reaktionsfähigkeit substituierter Ringsysteme	965
1 Auflockernde Wirkung negativierender Gruppen	965
2 Stabilisierende Wirkung von Hydroxylgruppen	966
3 Einfluß von Methylgruppen	966
4 Weitere sterische Beeinflussungen	967
Vierter Abschnitt Substitutionsregeln bei aromatischen Verbindungen	967
1 Eintritt eines Substituenten an Stelle von Wasserstoff in ein Monosubstitutionsderivat des Benzols	967
2 Eintritt weiterer Substituenten in den mehrfach substituierten Benzolkern	969
3 Eintritt von Substituenten in den Naphthalinkern	970
a) Eintritt von Sulfogruppen	971
b) Eintritt von Nitrogruppen	972
4 Eintritt von Substituenten in den Anthracenonkern	972
Register	973

Druckfehlerverzeichnis

S	9 Z	8	v u	hes	Am 16 statt Ann 18
„	27	,	22	v u	„ S 572 statt S 571
„	29	„	3	v u	„ Ostromisslonsky statt Ostromisslenzky
„	105	„	4	v u	„ Muther statt Muller
„	177	„	9	v u	„ Johns Hopkins statt John Hopkins
„	393	„	6	v u	„ Die Anmerkung ¹⁾ befludet sich auf S 391
„	394	„	10	v u	„ Die Anmerkung ¹⁾ gehort auf S 393
„	403	„	5	v o	„ mittels dieses statt mittels diesem
„	480	„	7	v o	„ S 480f statt S 480f ²⁾
„	572	„	12—13	v u	„ Franz Feist statt franz fest
„	673	„	4	v u	„ Attu Line statt Attu, Line
„	712	„	5	v o	„ Cellidose statt Cellumac
„	727	„	17	v u	„ Fig 213 statt Fig 123
„	757	„	15	v o	„ p-Nitroanilin statt p-Nitronilin
„	866	„	11	v o	„ p-Nitroanilin statt p Nitronilin

Abkürzungen.

Am = American Chemical Journal
Am soc = Journal of the American Chemical Society
Ann = Liebigs Annalen der Chemie
Ann chim phys = Annales de chimie et de physique
Arch = Archiv der Pharmazie
Atti Lincei = Atti della Reale Accademia dei Lincei, Rendiconti
B = Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft
Bioch = Biochemische Zeitschrift
Bull = Bulletin de la Société Chimique de Paris
C = Chemisches Zentralblatt
C r = Comptes rendus de l'Académie des sciences, Paris
Ch News = Chemical News
Ch Rev = Chemische Revue
Ch Ztg = Chemiker-Zeitung, Cothen
Chem Ind = Journal of the Society of Chemical Industry
D P A = Deutsche Patent-Anmeldung
D R P = Deutsches Reichs Patent
Dingl = Dingers polytechnisches Journal
Diss = Dissertation
Friedl = Fortschritte der Teerfabrikation, von Friedlander
Gazz = Gazzetta chimica italiana
Hab = Habilitationsschrift
J pr = Journal für praktische Chemie
Jb = Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie
Landw V-St = Landwirtschaftliche Versuchsstationen
M = Monatshefte für Chemie
M u J = Lehrbuch der organischen Chemie von V Meyer und P Jacobson
Mon sc = Moniteur scientifique
Öst Ch Ztg = Chemiker-Zeitung, Österreichische
Pflug = Pflügers Archiv für die gesamte Physiologie
Ph C-H = Pharmazeutische Zentralhalle
Phil Mag = Philosophical Magazine
Pogg = Poggendorffs Annalen der Physik und Chemie
Proc = Proceedings of the Chemical Society
Prog = Programmarbeit
R = Referat
Rec = Recueil des travaux chimiques des Pays Bas

Russ = Journal der russischen Physikal. Chem.-chem. Gesellschaft
Soc = Journal of the Chemical Society of London
Spl = Supplementband zu Liebig's Annalen
Wied = Wiedemanns Annalen der Physik
Z = Zeitschrift für Chemie
Z an = Zeitschrift für anorganische Chemie
Z anal = Zeitschrift für analytische Chemie
Z ang = Zeitschrift für angewandte Chemie
Z Biol = Zeitschrift für Biologie
Z El = Zeitschrift für Elektrochemie
Z Farb = Zeitschrift für Farbenindustrie
Z off = Zeitschrift für öffentliche Chemie
Z Koll = Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide
Z phys = Zeitschrift für physikalische Chemie
Z physiol = Zeitschrift für physiologische Chemie
Z Zuck = Zeitschrift für Zuckerindustrie in Böhmen

Erster Teil

- - -

Reinigungsmethoden für organische
Substanzen und Kriterien der chemischen
Reinheit. — Elementaranalyse. — Ermittlung
der Molekulargroße

— — —

1

2

Erstes Kapitel

Vorbereitung der Substanz zur Analyse. Reinigungsmethoden für organische Substanzen.

„Die erste Aufgabe, welche man bei der Ausführung der organischen Analyse zu lösen hat“ — sagt Liebig — „ist, daß man sich die zu analysierende Substanz in dem höchsten Grade der Reinheit zu verschaffen sucht, kein Mittel darf vernachlässigt werden, um sich über die Abwesenheit fremder Stoffe zu vergewissern.“

Als solche Reinigungsmethoden kommen für feste Körper vor allem das Umkrystallisieren und Sublimieren, für Flüssigkeiten die fraktionierte Destillation in Betracht. Ferner sind als wichtige Reinigungsoperationen das Entfarben und das Enttönen von Harzen, das Destillieren im (Wasser-) Dampfström und andererseits wieder das Trocknen der Analysen-Substanz zu besprechen.

Erster Abschnitt

Entfarben, und Entfernen von Harzen.

1 Farbige und gefärbte Substanzen

Die überwiegende Mehrzahl der organischen Substanzen ist in reinem Zustande farblos, doch gibt es viele Körper, die infolge leichter Veränderlichkeit nicht dauernd so erhalten werden können.

Dieser Umstand mag im allgemeinen für die analytische Charakterisierung des betreffenden Produktes belanglos sein, seit man aber erkannt hat, daß zwischen Konstitution und Farbe innige Beziehungen bestehen, ist es von Wichtigkeit geworden, zu erfahren, ob im übrigen

reine Substanzen farblos, oder aber nur durch hartnäckig anhaftende Verunreinigungen gefärbt seien¹⁾

Diese Prüfung auf Farblosigkeit ist in manchen Fällen außerordentlich schwer, ja manchmal sogar unmöglich, weil entweder die Entfernung der letzten Spuren des farbenden Körpers an sich undurchführbar ist, oder der farblos und der farbige Körper ein Isomerenpaar bilden, das sich im rasch wiederentstehenden Gleichgewichte befindet

Wo in solchen Fällen trotzdem die Entscheidung betr. der eventuellen Farblosigkeit von Wichtigkeit ist, müssen physikalische Methoden angewendet werden, oder man begnügt sich mit dem Nachweise, daß ein der betreffenden Substanz ganz analog gebauter Körper sich entfärben läßt

So sind von Hantzsch²⁾ Acetyldeivate beschrieben worden, deren Entfärbung auf keine Weise gelang, während die zugehörigen Benzoyl- und Propionyldeivate farblos zu erhalten waren

Negative Versuche sind daher nur dann als ausschlaggebend zu betrachten, wenn wirklich alle verfügbaren Reinigungsmethoden gewissenhaft gebraucht worden sind

Ein Beispiel für eine solchermaßen durchgeführte Untersuchung bietet G. Goldschmiedts Abhandlung über die Konstitution des Pyrens³⁾

2 Anwendung der Tierkohle

Die Entfernung von farbenden Verunreinigungen und Harzen wird in der Regel durch Kochen oder Digerieren der klaren, nicht zu verdünnten Lösung der zu reinigenden Substanz mit Tierkohle erzielt

Da die Wirkung der Kohle — wie die der anderen Entfärbungsmittel, von denen später die Rede ist — in erster Linie auf Adsorption beruht,⁴⁾ kann man auch die für die Adsorption geltenden Gesetze bei der Wahl der Versuchsbedingungen für die Entfärbung verwerten⁵⁾

¹⁾ Hantzsch betont B 39, 3087 (1906) die Wichtigkeit der strengen Scheidung dieser beiden Bezeichnungen „Farbig“ sind Körper mit Eigenfarbe, z. B. Azokörper, Chinone oder Farbstoffe, die also niemals als „gefärbte“ Stoffe bezeichnet werden dürfen. „Getarbt“ sind nur farblose Stoffe durch farbige Fremdkörper. So sind z. B. die roten ac. Nitrophenolester farblos. Die echten farblosen Nitrophenole werden durch kleine Mengen der ac. Formen, wenn letztere als Verunreinigungen aufzufassen sind, „gefärbt“. Wenn aber die ac. Formen als integrierende Bestandteile zum Gleichgewicht der „Meso ac. Nitrophenole“ gehören, sind die freien Nitrophenole schwach „farbig“

²⁾ B 39, 3075 (1906)

³⁾ Festschrift f. Ad. Lieben 371 (1906) — Ann 351, 218 (1907)

⁴⁾ Siehe übrigens Davis, Soc 91, 1666 (1907)

⁵⁾ Freundlich, Über die Adsorption in Lösungen. Habil.-Schrift Leipzig 1906 — Z. phys 57, 385 (1907) — Z. ang 20, 749 (1907) — Z. Koll 1, 321 (1907) — Freundlich und Losov, Z. phys 59, 284 (1907) — Turk, Über die adsorb. Eig. versch. Kohlenarten. Diss. Straßburg (1906) — Rosenthaler, Arch 244, 517–535 (1906) — Vhdl. Ges. Natur u. Arzt. Stuttgart 210 (1907) — Arch 245, 686 (1907) — Baerwald, Ann. Phys. (4) 23, 84 (1907) — Losov, Diss. Leipzig 1907

Leider ist man indessen noch weit davon entfernt, für alle Fälle gültige Regeln geben zu können, ist doch selbst die Frage, von welchen nahelien Umständen (Oberflächenbeschaffenheit, Stickstoff- und Schwefelgehalt)¹⁾ die Güte des benutzten Entfärbungsmittels abhängt, nicht mit Sicherheit zu beantworten. Nach Glasner und Suida²⁾ spielt der in Form von Cyanverbindungen in den Kohlen befindliche Stickstoff hierbei eine wesentliche Rolle.

Jedenfalls lassen sich die folgenden Grundsätze aufstellen:

Die zu verwendende Kohle muß sorgfältig gereinigt sein.

Die zu entfärbende Lösung muß klar sein, resp. darf keine ungelösten Anteile des zu reinigenden Körpers enthalten, andererseits soll aber die Lösung nicht zu verdünnt sein.

Man nehme, um den Substanzverlust tunlichst einzuschränken, möglichst wenig Entfärbungsmittel.

Die Temperatur hat auf das Adsorptionsvermögen geringen Einfluß, man wird daher, falls die zu entfärbende Substanz leicht genug löslich ist, die Operation ohne Erwärmen durchzuführen trachten, was den Vorteil hat, daß man die eventuellen Nebenwirkungen der Kohle, wie Oxydationswirkungen oder andere chemische Reaktionen möglichst einschränkt.

Nach Dupont und Freundler³⁾ soll ganz allgemein das Entfärben in der Kälte wirksamer sein, und weniger Kohle beanspruchen. Da aber sehr häufig die Löslichkeitsverhältnisse ein Arbeiten in der Wärme bedingen, beachte man, daß vor dem jedesmaligen Eintragen neuer Mengen von Entfärbungsmittel die Lösung, falls sie zum Kochen erhitzt war, oder falls die Möglichkeit eines Siedevorzuges besteht, etwas abgekühlt werde, damit kein Überschaumen eintritt.

Durch geeignete Vorkehrungen (Schütteln) ist für eine innige Durchmischung Sorge zu tragen, dagegen hat langdauerndes Digerieren keinen Zweck, da das Adsorptionsgleichgewicht sich innerhalb weniger Minuten einstellt⁴⁾.

Die durch Adsorption entstehenden Verluste sind am größten bei wässrigen Lösungen, es empfiehlt sich daher, wenn möglich, zur Entfärbung ein anderes Lösungsmittel zu nehmen, falls man darauf Gewicht legt, die Substanz möglichst vollständig wiederzugewinnen.

Sind in einer Flüssigkeit verschiedene Substanzen, und in verschiedenen Konzentrationen enthalten, so wird die in geringerer Menge vorhandene und diejenige mit höherem Molekulargewichte gewöhnlich stärker adsorbiert.

Da die zu entfernenden Verunreinigungen meist hochmolekulare Substanzen sind, deren Menge gegenüber jener der eigentlichen Substanz sehr zurücktritt, ist man häufig imstande, die Reinigung ohne besondere Schwierigkeiten durchzuführen, doch ist nicht zu vergessen,

¹⁾ Siehe Knecht, Journ. Soc. Dyes and Colour **23**, 221 (1907).

²⁾ Ann. **357**, 95 (1907).

³⁾ Manuel opératoire de chimie organique, Paris p. 11 (1898).

⁴⁾ Siehe übrigens Kunckell u. Richartz, B. **40**, 3395 (1907).

daß, wie schon weiter oben angedeutet, die Kohle anderweitige unheilsame Störungen hervorrufen kann

Leicht oxydable Substanzen entfärbt man daher, falls es überhaupt unvermeidlich ist, Kohle anzuwenden, nachdem man durch die Lösung ein paar Blasen Schwefeldioxyd oder Schwefelwasserstoffgas geleitet hat, und vermeidet tunlichst jede Erwärmung

Freie Basen werden natürlich leichter oxydiert als Salze, Alkaloide entfärbt man daher am besten in Form ihrer Verbindungen

Leicht hydrolysierbare Salze werden durch die Einwirkung der Kohle partiell gespalten, worauf eventuell durch Zusatz des einen Ions im Überschuß Rücksicht genommen werden kann Auch in diesem Falle ist es natürlich besonders vorteilhaft, wenn man die Anwendung eines dissozierenden Mediums vermeidet

Schwer lösliche Substanzen führt man am besten in leichter lösliche Derivate über und entfärbt diese, oder man vermischt sie mit Kohle und extrahiert im Soxhletschen Apparate ¹⁾

Will man die in der Kohle zurückgebliebene Substanz wiedergewinnen, was natürlich oftmals nur sehr unvollständig gelingt, so muß man ein schwach adsorbierendes Extraktionsmittel wählen, am besten Chloroform oder Aceton

Je nach der Größe der inneren Reibung des Lösungsmittels wird die in der Flüssigkeit befindliche Suspension feinster Kohleteilchen sich verschieden rasch klären atherische oder benzolische Lösungen setzen also die Kohle weit rascher ab, als wässrige oder alkoholische

Dabei spielt auch das Hydroxylyon des gelösten Stoffes noch eine besondere Rolle, indem dasselbe die Kohle hartnäckig kolloidal erhält, ein Umstand, der das sog. „Durchgehen“ der Kohle durch das Filter verursacht

Für die Analyse bestimmte Präparate müssen daher nach dem Entfärben nochmals, am besten aus einem hydroxylylfreien Lösungsmittel, umkrystallisiert werden ²⁾

Reinigung der Kohle

Die Art der Reinigung richtet sich immer nach der Art des Lösungsmittels sowie der zu lösenden Substanz

Die durch Auskochen mit Salzsäure und Wasser vorgereinigte, namentlich auch von löslichen Eisenverbindungen ³⁾ befreite, zerteilene Kohle muß getrocknet und mit dem zu verwendenden Lösungsmittel ausgekocht werden

Hat man die massenhaft okkludierten Gase der Kohle zu fuchten, so glüht man sie vor der Verwendung im bedeckten Platintiegel

¹⁾ Turk, Dissert Straßburg 59 (1906) — Rosenthaler und Turk, Arch 244, 531 (1906)

²⁾ Man lese hierzu Liebig's Annkdoten über das Gmelinsche Allantoin B 23, R 818 (1890)

³⁾ Skraup, M 1, 185 (1880)

3 Andere Entfärbungsmittel

Statt der Tierkohle werden gelegentlich verschiedene Sorten von Infusorienerde¹⁾, Talk²⁾ sowie Bergkork, der mit Zuckerlösung impregniert und gegluht wird, oder feinfaseriger Chrysotil angewendet, ohne indessen im allgemeinen besondere Vorteile zu bieten.

Ein „altbewährtes Apothekermittel“³⁾ ist auch die weiße Pfeifen-erde (Striegauer Erde), ein feiner, weißer Ton, als bolus alba officinell. Der Ton muß vor dem Gebrauche wiederholt mit verdünnter Salzsäure ausgekocht und gut ausgewaschen werden.

Über Erweißfällung mit Kaolin siehe Rona und Michaelis, Bioch. Ztschr. 5, 365 (1907).

Über Fuller-Erde (fuller's earth) siehe die ausführliche Arbeit von Parsons⁴⁾.

Über die außerordentlich starken Adsorptionswirkungen von „gewachsener“ Tonerde (Fibroidtonerde) siehe H. Wislicenus⁵⁾.

4 Entfärben und Klären durch Fällungsmittel

Während die Wirkung der Kohle und der anderen bisher besprochenen Entfärbungsmittel auf Adsorption beruht, sind im Folgenden Verfahren beschrieben, welche auf der Bildung eines Niederschlages innerhalb der Flüssigkeit beruhen.

Farbstoffe und Harze werden in sehr vielen Fällen von Bleisalzen⁶⁾ niedergeschlagen, manchmal erst nach Zusatz von etwas Ammoniak. Man verwendet neutrales sowie einfach und zweifach basisches⁷⁾ Acetat. Die Wirkung der einzelnen Reagenzien ist manchmal verschiedenartig.

Man kann in wässriger oder alkoholischer Lösung arbeiten, nach der Fällung zersetzt man Niederschlag und Filtrat getrennt durch Schwefelwasserstoff, verdünnte Schwefelsäure, Phosphorsäure oder deren Salze. Das ausfallende Bleisulfid vervollständigt die Reinigung durch mechanisches Niederreißen der Suspensionen⁸⁾.

¹⁾ Stranecky, Neue Ztschr. Rubenz-Ind. 7, 83, 98 (1881). — Kral, Ch. Ztg. 17, 1487, 1551 (1893). — Jolles, Z. anal. 29, 406 (1894). — Mossler, M. 29, 72 (1908).

²⁾ Wlasiachko, Arch. 242, 226 (1904). — Willstätter und Benz haben zur Entfernung von Pflanzenschleim Talk mit großem Vorteile verwendet. Ann. 353, 276 (1908).

³⁾ Heintze, Arch. 208, 326 (1881). — Z. anal. 17, 167 (1878).

⁴⁾ „Fuller's earth was first used to remove grease from woolen cloth in the process of shrinkage or fulling (Walken) by means of moisture and heat and it is to this use that it owes its name.“ C. L. Parsons, Am. Soc. 29, 598 (1907). — Siehe auch Müller, Ch. Ztg. 32, Rep. 260 (1908). — Z. Kol. 2, Suppl. 2, 11 (1908).

⁵⁾ Ch. Ztg. 31, 961 (1907). — Wislicenus und Muth, Collegium 157 (1907).

⁶⁾ Hlasiwetz und Pfaundler, Ann. 127, 353, 355 (1863). — Hlasiwetz und Barth, Ann. 134, 277 (1865).

⁷⁾ E. Fischer, B. 27, 3195 (1894).

⁸⁾ E. Fischer, B. 24, 4216 (1891). — Pyman, Soc. 91, 1220 (1907). — Rosenthaler, Arch. 245, 259 (1907).

Will man keine Essigsäure ins Filtrat bekommen, so benutzt man fein aufgeschlämmtes Bleicarbonat¹⁾ In analoger Weise verwandelt Rupe und Splittgerber die rohe α -Aminocampolsäure in das Kupfersalz, in dessen Lösung Schwefelwasserstoff geleitet wird. Das ausfallende Schwefelkupfer reißt die verunreinigenden Haize mit²⁾

In ähnlicher Weise wirkt Zinnchlorid D R P 65131 (1892) — D R P 67696 (1892)

Auch durch andere geeignete Kombinationen kann man eine Fällung innerhalb der Flüssigkeit erzielen, man hat nur dafür Sorge zu tragen, daß keine unausgefällten Salze in der Lösung zurückbleiben

Beispielsweise verwendet Schenk³⁾ äquivalente Mengen von Aluminiumsulfat und Barythydrat zur Reinigung von Gerbstofflösungen

Zum gleichen Zwecke werden Eisenoxyd- und Kupferoxydhydrat⁴⁾ benutzt. Sorensen und Jessen-Hansen entfärben salzsaure Lösungen durch Zusatz von Silbernitrat⁵⁾ Cairaz klärt Milch und Harn mit Ferriocyankalium und Zinkacetat⁶⁾

Allgemein läßt sich sagen, daß das Fällungsvermögen von der Wertigkeit des Kations abhängt, derart, daß die einwertigen Kationen so gut wie wirkungslos sind, während dreiwertige Kationen eine eminente Ausflockungsfähigkeit besitzen (Schulzsesche Regel⁷⁾)

Waliaschko⁸⁾ benutzt die Eigenschaft des Eiweißes, in der Hitze zu gerinnen, um fein suspendiertes Haiz zu entfernen

Zu diesem Zwecke wurde, die auf einen Liter verdünnte Eiweißlösung aus einem Hühnerrei der verdünnten, zu reinigenden Flüssigkeit beigemischt hierauf im Wasserbade bis zur Klärung erwärmt und filtriert

Schwer ausflockbare Kolloide kann man auch dadurch mechanisch niederreißen, daß man ihre Lösung mit der Lösung eines andern Kolloids versetzt, das sich leicht fällen läßt

So gehen z. B. Michaelis und Rona⁹⁾ zur Enteweißung von Blutserum folgendermaßen vor

Ein Volumen unverdünntes Blutserum wird mit dem dreifachen Volumen absoluten Alkohols versetzt, dazu nach einigen Stunden 1 Volumen 50proz Lösung von Mastix in absolutem Alkohol gegeben,

¹⁾ Ausführliches über die „Blennethode“ siehe Rosenthaler, Grundzüge der chemischen Pflanzenuntersuchung, Berlin, Springer, 21ff (1901)

²⁾ B 40, 4314 (1907)

³⁾ D R P 71300 (1891)

⁴⁾ E. Fibbram, Arch f Exper Pathol u Pharm 51, 379 (1904)

⁵⁾ Bioch 7, 407 (1908)

⁶⁾ Ann Chem anal appl 18, 17, 97 (1908)

⁷⁾ J pr (2) 25, 431 (1882) — Bechhold, Z phys 48, 335 (1904)

⁸⁾ Magisterdissertation, Charkow 1903 — Arch 242, 225 (1904) — Ebenso verfährt Wunderlich, Arch 246, 225 (1908)

⁹⁾ Bioch 2, 219 (1906) — 3, 109 (1907) — 5, 363 (1907) — Michaelis, Pinkussohn und Rona, Bioch 6, 1 (1907)

dann mit Wasser verdünnt, bis der Alkoholgehalt der Gesamtflüssigkeit höchstens noch 30 Proz beträgt¹⁾ Dann wird schwach mit Essigsäure angesäuert oder in 1 l Flüssigkeit mit etwa 10—15 cm 10proz Lösung von Magnesiumsulfit versetzt Die eiweißfreie Flüssigkeit kann sofort filtriert werden, es ist jedoch vorteilhaft, einige Zeit mit dem Filtrieren zu warten Bei eiweißarmen Flüssigkeiten, etwa bis $\frac{1}{2}$ Proz Eiweiß, ist die Vorbehandlung mit Alkohol natürlich unnötig In diesem Falle fügt man einfach zu der mit Essigsäure angesäuerten Flüssigkeit so viel 20proz alkoholische Mastixlösung, daß der Alkoholgehalt der ganzen Flüssigkeitsmenge 30 Proz nicht übersteigt, und koaguliert durch geringe Mengen Kupferacetat

5 Oxydations- und Reduktionsmittel — Kondensationsmittel

Durch Zusatz geringer Mengen von Oxydations- oder Reduktionsmitteln können manchmal Verunreinigungen entfernt werden, deren man sonst auf keinerlei Weise Herr wird

Als Oxydationsmittel wird zumeist Kaliumpermanganat²⁾, das schon Goßmann zum Entfärben von Harnsäure, Hippursäure und Cyanursäure empfohlen hat,³⁾ seltener Chromsäure⁴⁾, Natriumhypochlorit⁵⁾ oder salpetrige Säure⁶⁾ verwendet

Von Reduktionsmitteln kommt in erster Linie schweflige Säure⁷⁾, dann noch Zinnchlorür⁸⁾ in Betracht

Kohlenwasserstoffe werden von saurestoffhaltigen Begleitern und ebenso von Jod und Jodwasserstoff⁹⁾ durch Kochen mit metallischem Natrium befreit¹⁰⁾

Endlich kann man in manchen Fällen durch Zusatz von etwas Aluminiumchlorid, Chlorschwefel, konzentrierter Schwefelsäure, Chlorzink oder anderen Kondensationsmitteln leichter angreifbare Verunreinigungen zur Abscheidung bringen (Siehe S 18)

¹⁾ Man kann auch die Alkoholhaltung umgehen — Siehe Bock 5, 305 (1907)

²⁾ Knorr, B 17, 549 (1894) — v Schmidt, M 25, 288 (1904) — Prinz, J pr (2) 24, 355 (1881) — Bechhold, B 23, 2144 (1890)

³⁾ Ann 99, 373 (1850)

⁴⁾ Königs u Geigy, B 17, 593 (1894) — Luck, Z anal 10, 61 (1877) Reinigung des Anthrachinons

⁵⁾ Wohler, Ann 50 1 (1844) — Fi Pat 371900 (1907)

⁶⁾ Prinz, J pr (2) 24, 355 (1881)

⁷⁾ Merz und Muhlhauser, B 8, 713 (1870) — Orndorff und Bliss, Ann 18, 457 (1896) — Knorr und Fertig, B 30, 939 (1897)

⁸⁾ Kluge, B 39, 2357 (1900) — Thiele, Ch Ztg 25, 503 1901 — D R P 65131 (1892) — D R P 67696 (1893)

⁹⁾ Lucas, B 21, 2510 (1888) — Liebermann und Spiegel, B 22, 135 (1889) — Spiegel, B 41 884 (1908)

¹⁰⁾ Bamberger, Ann 235, 369 (1886) — Levy, B 40, 3659 (1907) — Dabei können unter Umständen Umlagerungen (Verwandlung einer Allyl- in eine Propenylgruppe) eintreten Semmler, B 41, 1771, 1773 (1908)

Zweiter Abschnitt

Umkristallisieren.

I. Auswahl des Lösungsmittels.

Durch einen Vorversuch überzeugt man sich, ob eines der gebräuchlichen Lösungsmittel zum Umkristallisieren besonders geeignet ist, eventuell kann auch ein Gemisch gute Resultate geben

Besprechung der einzelnen Lösungsmittel

Wasser.

Manche Substanzen, welche aus Wasser gut kristallisieren, vertragen das Kochen mit demselben nicht. Hierher gehören viele Ester, die dabei Verseifung erleiden, ferner die Trihalogenverbindungen der Brenztraubensäure, das Alom, die Diazobenzolsulfosäuren, Benzoylaminooxybuttersäure¹⁾ usw.

Körper, die durch den Luftsauerstoff verändert werden, kristallisiert man im Kohlendioxyd- oder Wasserstoffstrom um, oder setzt der Lösung etwas Schwefelwasserstoff oder schweflige Säure²⁾ zu.

Viele Körper sind in reinem Wasser sehr schwer löslich, oder werden durch dasselbe verändert. In solchen Fällen hilft oft ein Zusatz von geringen Mengen Mineralsäure oder Alkali. Beispielsweise werden manche Derivate des Pyridins am besten aus schwach salzsäure- oder salpetersäurehaltigem Wasser (oder Alkohol) umkristallisiert³⁾. Viele Sulfosäuren⁴⁾ erhält man am besten aus verdünnter Schwefelsäure. Die normalen Gold- und Platindoppelsalze verlieren oftmals beim Umkristallisieren Salzsäure oder werden ganz zersetzt, wenn man nicht salzsäurehaltiges Wasser benutzt⁵⁾. — Oxalsäurehaltiges Wasser verwenden Nolting und Wollmann⁶⁾. Aus Alaunwasser kristallisieren Schunck und Romer das Purpur⁷⁾.

Während bei vielen Substanzen der Säurezusatz die Löslichkeit erhöht, kann man andererseits in Wasser allzuleicht lösliche Salze aus konzentrierteren Säuren, in denen dieselben oftmals schwerer löslich sind, sehr wohl erhalten.

Dies ist bei vielen Aminosäuren der Fall, ebenso bei den Chlorhydraten von Pyridinmonocarbonsäuren.

¹⁾ E. Fischer und Blumenthal, B 40, 113 (1907)

²⁾ Z. B. Schuler, Arch 245 266 (1907)

³⁾ Weidel und Heitzig, M 1, 5 (1890) — Bismhoff, Ann 251, 377 (1880)

⁴⁾ Lonnes, B 18, 704 (1880)

⁵⁾ E. Fischer, B 35, 1593 (1902) — Siehe auch S 275

⁶⁾ B 39, 638 (1906)

⁷⁾ B 10, 551 (1877) — Ueber Verwendung von Boraxlösungen siehe Palm, Z anal 22, 324 (1883)

Auch Zusatz von Alkali kann von Vorteil sein. So werden viele Ammosauren am besten aus Ammoniakwasser¹⁾, manche Ester aus sehr verdünnter Sodalösung umkrystallisiert.

Nach Duyk lösen sich die Terpenalkohole, nicht aber deren Ester, in 45–50proz Natriumsäicylatlösung. Die Alkohole können durch Wasser wieder aus dieser Lösung herausgefällt werden.²⁾

Auch viele Harze und Gummiharze sind in konzentrierter Natriumsäicylatlösung löslich.³⁾

Krystallwasser. Sehr zahlreiche Substanzen krystallisieren mit Krystallwasser. Gewöhnlich läßt sich dasselbe durch Trocknen bei genügend hoher Temperatur ohne Zersetzung der Substanz austreiben, eventuell ist dabei Evakuieren von Vorteil. Manche Körper, namentlich Salze von Erdalkalien, verlieren ihr Krystallwasser erst bei sehr hoher Temperatur (200–300°). Andere, wie fast alle Betaine, sind in krystallwasserfreiem Zustande außerordentlich hygroskopisch.

Zum vollkommenen Entwässern von Salzen ist oft, auch wenn zum Trocknen sehr hohe Temperaturen angewendet werden, mehrfaches, feinstes Zerreiben der Substanz notwendig.⁴⁾ Über die Bestimmung des Krystallwassers in Substanzen, die kein Erhitzen vertragen, siehe S 79 und 81.

Im allgemeinen beträgt der Krystallwassergehalt 1, 2, 3 oder auch mehr ganze Moleküle, doch kommt gelegentlich auch ein Gehalt von $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$ (acridonsulfosaures Barium⁵⁾, $\frac{1}{6}$ (bei manchen Kohlenhydraten), $\frac{1}{4}$ (Phenylparakonsaure⁶⁾, $\frac{2}{3}$ (Phenylidihydro- β -naphthotriazin⁷⁾) u dgl. vor.

Manchmal wechselt der Krystallwassergehalt bei verschiedenen Darstellungsweisen ohne angebbaren Grund. Bei vielen Körpern kann man verschiedene Hydrate erhalten, wenn man die Temperatur des Auskrystallisierens oder das Lösungsmittel variiert.

Anorganische Lösungsmittel.

Phosphortrichlorid und Phosphoroxychlorid sind nach Oppenheim⁸⁾ gute Krystallisationsmittel für aromatische Nitrokohlenwasserstoffe, Thionylchlorid ist sehr geeignet zum Umkrystallisieren der Anhydride von Orthocarbonsauren (Hans Meyer)

¹⁾ Weidel, M 8, 132 (1887) — Tiemann, B 13, 384 (1880) — Posen, Ann 195, 144 (1879) — Markwald, B 27, 1319 (1894) — Hans Meyer, M 21, 977 (1900) — Spiegel, B 37, 1763 (1904) — Siehe auch S 42.

²⁾ Ber v Roure-Bertrand Fils (1) 4, 14 (1902) — Ähnlich wirkt konzentrierte Resorcinlösung Schimmel & Co, siehe Ber v Roure-Bertrand Fils (2) 7, 79 (1908) — Siehe unter Umscheiden S 35.

³⁾ Conrady, Pharm Ztg 1892, 180.

⁴⁾ Kiliani und Loeffler, B 37, 3614 (1904).

⁵⁾ Schopf, B 25, 1981 (1892).

⁶⁾ Fittig, Ann 330, 302 (1903).

⁷⁾ Goldschmidt und Peltzer, B 24, 1003 (1891).

⁸⁾ B 2, 54 (1860).

Mineralsäuren. Starke Säuren (Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure) besitzen oft die Eigenschaft, die ein Rohprodukt begleitenden Harze ungelöst zu lassen¹⁾

Dimethylamidazoazin kann überhaupt nur aus konzentrierter Schwefelsäure oder Salzsäure umkrystallisiert werden²⁾ $\alpha\alpha$ - und $\beta\beta$ -Dimethyladipinsäure³⁾ lassen sich nur dadurch voneinander trennen, daß erstere aus konz. Salzsäure krystallisiert werden kann, während letztere darin gelöst bleibt

Caryophyllinsäure⁴⁾ ist nur aus konz. Salpetersäure krystallisiert zu erhalten, und ähnlich verhält sich das d-Tetranitronaphthalin⁵⁾

Scholl und Mansfeld⁶⁾ krystallisierten das Tetranitrotetraoxyanthrachinonazin aus Salpetersäure 1,4, und auch für die Trinitrochinolone⁷⁾ ist Salpetersäure das beste Krystallisationsmittel, ebenso für Hexanitroazobenzol⁸⁾

Konzentrierte Schwefelsäure⁹⁾ verwendet man gewöhnlich so, daß man die Substanz durch vorsichtiges Erwärmen löst und nach dem Erkalten auf Eiswasser gießt

Kaufler¹⁰⁾ stellte die schwefelsäure Lösung von Indanthren über Wasser unter eine Glasglocke

Zum Umkrystallisieren von Diazobenzolsulfosäure wird am besten Flußsäure¹¹⁾ benutzt

Über flüssiges Schwefeldioxyd als Lösungsmittel siehe D R P 68474 (1893), über flüssiges Ammoniak D R P 113291 (1901) — Umkrystallisieren aus Hydrazinhydrat Curtius, Darapsky und Bockmühl, B 41, 350 (1908)

Alkohole.

Manche empfindliche Substanzen lassen sich aus siedendem Methylalkohol, aber nicht mehr aus Äthylalkohol umkrystallisieren

Bebuin kann nur aus Methylalkohol krystallisiert werden (siehe Seite 23) Hydroergotinsulfat wird durch heißen Alkohol zersetzt, läßt sich aber aus schwach erwärmtem krystallisieren¹²⁾

Zum Umkrystallisieren sehr empfindlicher Ester setzt Heitzig¹³⁾

¹⁾ Baeyer, Ann 127, 26 (1863) — Lonnie, B 13, 704 (1880)

²⁾ Piloty, Ann 333, 44 (1904)

³⁾ Crossley und Renouf, Soc 89, 1553 (1906)

⁴⁾ Mylius, B 6, 1053 (1873)

⁵⁾ Will, B 28, 360 (1895) — Diphenylhydantoin Biltz, B 41, 1385 (1908)

⁶⁾ B 40, 329 (1907)

⁷⁾ Decker, J pt (2) 64, 99 (1901)

⁸⁾ Leemann und Grandmougin, B 41, 1297 (1908)

⁹⁾ Baeyer, Ann 127, 26 (1863) — Heitzig und Wenzel, M 22, 230 (1901) — Nicmentowski, J pt (2) 40, 22 (1889) — Brombeiger, Diss Berlin, 34 (1903) — Housman, Dissel Würzburg 15 (1906)

¹⁰⁾ B 36, 931 (1904)

¹¹⁾ Lenz, B 12, 580 (1879)

¹²⁾ Kraft, Arch 245, 645 (1907)

¹³⁾ M 22, 608 (1901)

dem Alkohol eine geringe Menge Atzkali zu Baeyer verwendet für denselben Zweck Natriumalkoholat¹⁾)

Manchmal muß der verwendete Alkohol eine ganz bestimmte Konzentration besitzen, so kristallisiert das Digtonin²⁾ nur aus 85proz. Äthylalkohol, und ähnlich verhält sich die Maltose³⁾ Choleinsäures Barium⁴⁾ ist weder in absolutem Alkohol noch in Wasser löslich, wohl aber — infolge einer Hydratbildung — in verdünntem Alkohol

Goldschmiedt⁵⁾ machte beim Tetrahydropapaverin die überraschende Beobachtung, daß die Base aus verdünntem Holzgeist mit Krystallalkohol, aus absolutem Methylalkohol dagegen ohne den letzteren erhalten wird

Für das Umkrystallisieren von Ketonreagentien muß der Methylalkohol acetonfrei sein

Aminosäuren kristallisiert man aus ammoniakhaltigem Alkohol (Hofmeister⁶⁾) Doppelsalze organischer Basen (Platin-, Goldsalze) lassen sich gewöhnlich gut aus salzsaurehaltigem Alkohol umkrystallisieren, ebenso Sulfate aus schwefelsaurehaltigem Alkohol⁷⁾

Auch sonst empfiehlt sich der Zusatz kleiner Mengen Schwefelsäure in vielen Fällen: so steigt der Schmelzpunkt des auf andere Weise nicht weiter zu reinigenden Pseudobaptians⁸⁾ durch Kochen der Substanz mit etwas Schwefelsäure enthaltendem Alkohol von 298 auf 303—304°

V Meyer hat schwer veresterbare Säuren von leicht veresterbaren Begleitern in gleicher Weise getrennt

Amylalkohol⁹⁾ ist ein sehr brauchbares Krystallisationsmittel, namentlich auch für manche Chlorhydrate¹⁰⁾, nur muß er vor dem Gebrauche sorgfältig gereinigt werden

Ferner werden Isobutylalkohol¹¹⁾ und Äthylalkohol¹²⁾ benutzt. Ersterer ist das beste Krystallisationsmittel für hochmolekulare Kohlenwasserstoffe¹³⁾

Krystallalkohol. Sowohl Methyl- und Äthyl- als auch Äthyl-¹²⁾ und Amylalkohol^{10, 14)} können Molekularverbindungen eingehen. Ge-

¹⁾ B 37, 2874 (1904)

²⁾ Kiliani, B 24, 339 (1891) — Arch 231, 461 (1893)

³⁾ Heitzfeld, B 12, 2120 (1879)

⁴⁾ Mylius, B 20, 1970 Ann (1887)

⁵⁾ M 19, 427 (1898)

⁶⁾ Ann 189, 16 (1877)

⁷⁾ Biedermann, Arch 221, 181 (1883)

⁸⁾ Gorter, Arch 244, 403 (1906)

⁹⁾ Niewentowski, J pr (2) 40, 22 (1889) — Escales, B 87, 3600 (1904) — Willstätter und Kalb, B 87, 3705 (1904) — Kaufler und Imhoff, B 87, 4708 (1904)

¹⁰⁾ Kuster, B 27, 573 (1904)

¹¹⁾ Latschinow, B 20, 3275 (1887)

¹²⁾ Mylius, B 18, 373 (1886)

¹³⁾ Krafft, B 40, 4782 (1907)

¹⁴⁾ Nencki, A Pth 20, 328 (1884)

legentlich ist dieser Alkohol sehr fest gebunden, und kann selbst über 120° beständig sein¹⁾

Im allgemeinen wird aber der Krystallalkohol durch Trocknen bei 100° quantitativ ausgetrieben

Über die Bestimmung des Krystallalkohols siehe unter „Methoxylbestimmung“ S 734

Krystallalkohol neben Krystallwasser enthält das Conchalinanin²⁾

Glycerin³⁾ wird sowohl für sich als auch in Mischungen mit Wasser und Alkohol benutzt

Athyläther.

Der kaufliche Äther enthält Verunreinigungen, welche oft zu Schmierbildung Veranlassung geben. Namentlich ist es häufig nötig, alkoholfreien und trockenen Äther zu verwenden

Von Alkohol befreit man den Äther durch wiederholtes Schütteln mit wenig Wasser. Man trocknet dann durch Chlorcalcium, geschmolzenes Natriumsulfat oder Phosphopentoxyd und schließlich mit Natriumdraht, oder nach Lassar-Cohn⁴⁾ mit der flüssigen Legierung von zwei Teilen Kalium und einem Teil Natrium. Der Äther muß aber in jedem Falle noch von dem Trocknungsmittel abdestilliert werden

Guignes⁵⁾ empfiehlt den Äther über Kolophonium (50 g auf einen Liter) zu destillieren, um ihn von Alkohol zu befreien

Beim Eindampfen von ätherischen Lösungen sind oft Explosionen beobachtet worden⁶⁾. Verwendet man frisch durch Schütteln mit Lauge gereinigten und destillierten Äther, so ist wohl jede Gefahr ausgeschlossen

Bruhl empfiehlt⁷⁾, da die explosive Substanz wahrscheinlich Wasserstoff- oder Äthylsuperoxyd ist, den Äther vor der Destillation mit Permanganat durchzuschütteln, welches Superoxyde rasch zerstört

Ebensogut wirkt Natriumsulfatlösung oder Trocknen mit Natrium allein

Über die oxydierenden Wirkungen unreinen Äthers siehe Ditz, Ch Ztg 25, 705 (1901), B 38, 1409 (1905), — Decker, B 36, 1212 (1903), — Rossolimo, B 38, 774 (1905), — E Fischer, B 40, 387 (1907)

Entpolymersierende Wirkung des Äthers. Diels und Stephan, B 40, 4339 (1907) — Siehe S 29

¹⁾ Freund, B 40, 201 (1907)

²⁾ Hesse, Ann 225, 247 (1884)

³⁾ Erdmann, Ann 275, 258 (1893) — D R P 46253 (1889) — D R P 141976 (1903) — Nietzki und Becker, B 40, 3398 (1907)

⁴⁾ Ann 284, 229 (1896)

⁵⁾ Journ pharm Chim (6) 24, 204 (1906)

⁶⁾ Schül, Arch 225, 623 (1887) — Legler, B 18, 3313 (1885) — Clove, Proc 92, 15 (1891)

⁷⁾ B 28, 2858 Ann (1895) — Wolfenstein, B 28, 2265 (1895)

Krystallather O Fischer und Ziegler, B 13, 673 (1880) — O Fischer und Hepp, Ann 286, 235 (1895) — Lagodzinski, Ann 242, 110 (1887) — Baeyer, B 37, 2874 (1904) — Liebermann und Danaila, B 40 3592 (1907)

Willstätter und Pfannenstiel¹⁾ erhitzen zu Bestimmung des Krystallathers das Rhodophyllin auf 105 - 140° und fangen das Übergewende in einer mit Kohlensäure-Äthergemisch gekühlten Vorlage auf. Die Dämpfe des Krystallathers werden auf ihrem Wege über metallisches Natrium geleitet — Bequemer wäre wohl eine Äthoxylbestimmung (s. Seite 735)

Aceton und seine Homologen

Aceton ist namentlich wegen seiner Leichtflüchtigkeit und leichten Mischbarkeit mit Wasser sehr verwendbar, reagiert aber bekanntlich mit vielen Stoffen. Für das Umkrystallisieren leicht veresterbarer Säuren muß es alkoholfrei sein.²⁾

Krystallaceton Mylius, B 19, 373 (1886) — Gaze, Beilstein III, 800 J B 1897, I, 100 — Zwei Moleküle Abenius J pr (2) 47, 188 (1893)

Methyläthylketon haben Diels und Abderhalden³⁾ verwendet, und ebenso wird dasselbe sowie Äthylbutylketon und Valeron von Beilinger⁴⁾ als gutes Lösungsmittel empfohlen

Fettkohlenwasserstoffe und Derivate.

Ligroin (Petroläther) Da das Ligroin kein einheitlicher Körper ist, kann man bei unvorsichtigem Arbeiten leicht dadurch irregeleitet werden, daß beim heißen Lösen einer Substanz der leichter flüchtige Anteil des Ligroins sich verflüchtigt, in dem zurückbleibenden hoher siedenden Kohlenwasserstoffgemische ist dann gewöhnlich die Substanz leichter löslich und krystallisiert nicht mehr aus. Es empfiehlt sich daher, die zwischen 60 und 80° siedende Partie, den sog. Petroläther, herauszufractionieren und zu verwenden.⁵⁾

Gelegentlich werden auch hoher siedende Fractionen verwendet, so von Gerber die Fraction 100—140°⁶⁾, von Willstätter und Benz⁷⁾ die Fraction 120—160° In Petroläther lösen sich nicht sehr

¹⁾ Ann 358, 231 (1908)

²⁾ Hesse, J pr (2) 76, 2 (1907)

³⁾ B 86, 3179 (1903) — Acetophenon Bucher, Am Soc 30, 1244 (1908)

⁴⁾ D R P 104106 (1899)

⁵⁾ Dimethylhomophthalimid z. B. kann nur aus bei 60—80° siedendem Ligroin umkrystallisiert werden, da es in niedriger siedendem unlöslich ist. Tiemann und Krüger, B 26, 2687 (1893)

⁶⁾ Das. Basel (1892), S. 46, 47, 61, 73 — Tücher und Lowenherr, welche sich, B 25, 2597 (1892) ohne nähere Angaben auf die Gerber'sche Arbeit beziehen, sprechen von „hochsiedendem Petroleum“, was zu Täuschungen Veranlassung geben kann

⁷⁾ Ann 358, 279 (1908)

viele Substanzen, werden aber daraus besonders rein erhalten¹⁾ Dafür ist das Ligroin in Mischung mit anderen Lösungsmitteln (Benzol, Äther, Chloroform) vielfach in Gebrauch (Siehe unter Ausfällen) Zu Reinigung²⁾ des Petroläthers, die manchmal uneinläßlich ist, schüttelt man mit konzentrierter Schwefelsäure und destilliert

Paraffin hat Jacobsen zum Lösen von Indigo verwendet³⁾, zum gleichen Zwecke verwendet Wartha Petroleum⁴⁾

Chloroform tritt oftmals als Krystallverbindung auf⁵⁾, und ist dann manchmal so fest gebunden, daß es nicht leicht ist, dasselbe durch einfaches Erhitzen auszutreiben, so muß man die Chloroformverbindung des Leukonditoluylenchinolins auf 140° erhitzen, um sie zu zersetzen (Nietzki und Benkiser a a O)

Schmiedeberg⁶⁾ mußte, um im Chloroformolchium das Chloroform zu bestimmen, das letztere durch Wasserdampf abtreiben, das Destillat wurde über glühenden Kalk geleitet, und in diesem das aufgenommene Chlor bestimmt Das Lepiarinchloroform⁷⁾ dagegen wird schon durch Erwärmen mit Wasser in seine Komponenten zerlegt

Basische Substanzen zerlegen beim Kochen mit Chloroform das Lösungsmittel⁸⁾ und gehen dabei in Formiate und Chlorhydrate über, selbst Hydrazide und Hydrazone können auf diese Weise unter Umständen Zerlegung erleiden (Hans Meyer)

Tetrachlorkohlenstoff ist das beste Lösungsmittel für Paraffine⁹⁾ Es ist auch für die Isoherung von Chinolinsäureanhydrid¹⁰⁾ benutzt worden Auch Krystalltetrachlorkohlenstoff ist schon beobachtet worden¹¹⁾ Acetylentetrachlorid¹²⁾ wird in Patenten¹³⁾ empfohlen und auch von Friedländer angewendet¹⁴⁾, Tetrachlor

¹⁾ Weselsky und Benedikt, M 3, 388 (1882) — Liebermann, B 23, 142 (1890) — Tiemann und Krüger, B 26, 2687 (1893)

²⁾ Nolting und Schwarz, B 24, 1606 (1891)

³⁾ Jb, 1872, 682 — B 25, R 488 (1892)

⁴⁾ B 4, 334 (1871)

⁵⁾ Zeisel, M 7, 571 (1886) — Nietzki und Benkiser, B 19, 776 (1886) — Wedekind, B 36, 3795 (1903) — Schmidt, Arch 225, 147 (1887) — Arch 228, 625 (1890) — Nietzki und Kohnmann, B 20, 325 (1887) — Anschütz, Ann 273, 77 (1893) — D R P 69709 (1893) — D R P 70158 (1893) — D R P 70411 (1893) — Stobbe, B 37, 2657 (1904) — Liebermann und Danneil, B 40, 3592 (1907)

⁶⁾ Inaug Diss Dorpat (1866), S 19

⁷⁾ Kassner, Arch 239, 44 (1901)

⁸⁾ Gordin und Mettoll, Arch 239, 636 (1901)

⁹⁾ Graefe, Ch Rev 13, 30 (1906)

¹⁰⁾ Philips, Ann 288, 255 (1895) — Siehe außerdem Tirsch, Dissert Zürich (1907), S 27

¹¹⁾ Anschütz, Ann 359, 201 (1908)

¹²⁾ Über dieses Lösungsmittel, sowie Dichloräthylen, Trichloräthylen, Perchloräthylen und Pentachloräthan siehe Konsortium f elektrochemische Industrie, Nürnberg Ch Ztg 31, 1095 (1907), ferner Chem Fabr Gröchem Faktion, Ch Ztg 32, 256 (1908) — Konsort el Ind, Ch Ztg 32, 529 (1908)

¹³⁾ Fl P 368738 (1900) — D R P 175379 (1907)

¹⁴⁾ M 28, 991 (1907)

athan für Kohlensäureester von Phenolen¹⁾ und für Tetranitrohydrodiphenazin²⁾, ebenso werden Äthylenbromid³⁾, Äthylnitrit⁴⁾, Jodmethyl⁵⁾, Jodäthyl und Dimethylsulfat⁶⁾ gelegentlich mit Erfolg verwendet

Schwefelkohlenstoff⁷⁾ muß vor dem Gebrauche gereinigt werden, was entweder durch Mischen mit dem gleichen Volumen Ölvenol und Abdestillieren bei niedriger Temperatur, oder durch Schütteln mit metallischem Quecksilber⁸⁾ leicht bewirkt werden kann

Aliphatische Säuren und ihre Derivate.

Ameisensäure hat Aschan⁹⁾ namentlich in der hydroaromatischen Reihe, auch in Mischung mit Essigsäure, mit Erfolg angewendet, ebenso fand es Baeyer¹⁰⁾ bewahrt Ameisensäuremethyl-ester ist wegen seines niederen Siedepunktes für die Isoherung fluchtiger Substanzen sehr geeignet¹¹⁾

Eisessig entfernt man im Vakuum über Atzkalk oder Natronkalk, Essigsäureanhydrid¹²⁾, das namentlich auch zum Umkrystallisieren von Dicarbonsäurehydriden dient, über Stangenkalk

Acetylchlorid haben Stobbe¹³⁾ und E. Fischer¹⁴⁾ zum Reinigen von Säureanhydriden und Chloriden angewendet. Es ist zu beachten, daß diese Lösungsmittel acylierend wirken können

Krystallessigsäure Latschinoff, B 20, 1046 (1878) — Niementowski, J pr (2) 40, 22 (1889) — Liebermann u Voßwinckel, B 37, 3346 (1904) — Zwei Moleküle Willstätter und Parnas, B 40, 3974 (1907)

Essigsäureäthylester ist ein vielfach erfolgreich angewandtes

¹⁾ Suhl, Dissert Marburg 1906, S 46, 48 — Tribromoxyphthalanhydrid Zincke und Buff, Ann 361, 241 (1908)

²⁾ Leemann und Grandmougin, B 41, 1303 (1908)

³⁾ Dzienowski, B 86, 3773 (1903) — Bockmann, Ch Ztg 30, 484 (1906) — Anschütz, Ann 359, 199 (1908) — Leemann und Grandmougin, Bd 41, 1301, 1303 (1908) — Krystalläthylenbromid Spallino, Ch Ztg 31, 950 (1907)

⁴⁾ Baeyer, B 29, 23 (1896)

⁵⁾ Baeyer, B 38, 586 (1905)

⁶⁾ Gornberg, B 40, 1855 (1907) — Valenta, Ch Ztg 30, 286 (1906) — Graefe, Chem Rev 1907, 112

⁷⁾ Über dessen Anwendung siehe Juppen und Kostanecki, B 37, 4161 (1904)

⁸⁾ Sidot, C r 69, 1303 (1870) — Aletowski, Z anorg 6, 257 (1900)

⁹⁾ Ann 271, 266 (1892)

¹⁰⁾ B 88, 589, 1161 (1905) — Bischoff, B 40, 3140 (1907)

¹¹⁾ Hans Meyer, B 37, 3592 (1904)

¹²⁾ Goldschmidt und Straube, M 10, 157 (1889) — Hans Meyer, M 25, 489 (1904) — Baeyer u Villiger, B 37, 2860 (1904) — Niementowski, B 38, 2046 (1905) — Heilmann, Dissert Kiel (1907), S 35 — Biltz, B 40, 2835 (1907)

¹³⁾ B 37, 2659 (1904)

¹⁴⁾ Untereub Aminosäuren 430 (1906)

Krystallisationsmittel Er wird sowohl für sich¹⁾, als auch namentlich in Mischungen so mit $\frac{1}{2}$ Proz. Wasser²⁾, benutzt

Amylacetat benutzen Willstätter und Hochstedt³⁾, Methylacetat Winterstein und Hiestand⁴⁾

Krystallessigester, der erst bei 150° entweicht Liebermann und Lindenbaum B 37, 1175 (1904)

Von den hoher molekularen Säuren werden Stearinsäure⁵⁾ und Ölsäure⁶⁾ angewendet Oxalsäureester erwähnt Bischoff⁷⁾

Acetessigester wird öfters angewendet⁸⁾, kann aber infolge Bildung von Dehydriacetsäure (Schmp 108°) zu Tauschungen Anlaß geben⁹⁾

In Formamid und Acetamid sind Albumosen und Peptone leicht löslich¹⁰⁾

Lösungsmittel der aromatischen Reihe.

Benzol und seine Homologen Von ihnen störenden Verunreinigungen reinigt man die aromatischen Kohlenwasserstoffe am besten nach Haller und Michel¹¹⁾ durch Erhitzen mit einem Prozent Aluminiumchlorid, Waschen mit Soda und Destillieren

Zum gleichen Zwecke empfehlen Lippmann und Pollak Chlorschwefel¹²⁾

Schwefelkohlenstoff wird durch Durchleiten von feuchtem Ammoniak entfernt Man trocknet dann die Kohlenwasserstoffe, indem man sie am Rückflußkühler mit metallischem Natrium kocht¹³⁾ — Reinigung von Toluol Staedel, Ann 283, 165 (1894)

Manche Substanzen, die in siedendem Benzol fast unlöslich sind lösen sich leicht in den ein höheres Erhitzen gestattenden Homologen¹⁴⁾

Krystallbenzol kann sehr fest gebunden sein, so läßt sich dasselbe aus dem Thioparatolytharnstoff selbst durch vierstündiges Erhitzen auf 100—109° nur zum Teile austreiben¹⁵⁾

¹⁾ Z B M 25, 285 (1904) — Siehe auch S 509, 511, 543 u. 794

²⁾ Pyman Soc 91 1229 (1907)

³⁾ Ann 354, 253, (1907)

⁴⁾ Z physiol 54, 292 (1908)

⁵⁾ Jacobsen, Jb 1872, 682

⁶⁾ D R P 38417 (1886) — E P 10695 (1886)

⁷⁾ B 40, 2805, 3164 (1907)

⁸⁾ O Fischer, B 36, 3624, 3625 (1903) — Hesse J pr (2) 73 152 (1906) — Nachmann, Diss Berlin (1907), S 23 — O Fischer und Schindler, B 41, 391 (1908)

⁹⁾ Hesse J pr (2) 77, 390 (1908)

¹⁰⁾ Ostrowsky, J pr (2) 76, 267 (1907)

¹¹⁾ Bull (3) 15, 390 (1896)

¹²⁾ M 23, 669 (1902)

¹³⁾ Schwalbe, Ztsch f Farb u Text 3, 462 (1904) — Siehe auch Liebermann u Seyewetz, B 24 788 (1891)

¹⁴⁾ Xylol v B Baeyer u Villiger, B 37, 2873 (1904) — (Pseudo-) Cumol Ischnner, Diss Zürich (1900), S 194 — B 33, 959 (1900) — Dzewonski, B 36, 3769 (1903) — Scholl, B 40, 394 (1907)

¹⁵⁾ Tschilai, B 20, 669 (1887) — Siehe auch Tschischlabin, B 41, 2424 (1908)

Ein halbes Molekul Krystallbenzol beobachtete Bosset¹⁾, ein viertel Molekul Liebermann und Lindenbaum²⁾

Naphthalin³⁾ ist für schwer lösliche Farbstoffe⁴⁾, wie für den Indigo⁵⁾, das Nitroalzaunblau⁶⁾ das α -Naphthazin und Triphen-dioxazin⁷⁾ anwendbar. Die erkaltete Masse wird mit Alkohol oder Äther ausgekocht, um das Naphthalin zu entfernen⁸⁾. Ähnliche Verwendung finden Anilin⁹⁾, Chlorbenzol [für σ -Naphthylamin¹⁰⁾, Tetranitrodichlorazobenzol, Tetranitro- und Tetrachlor-Hydrodiphenazin¹¹⁾, Anthrachinon und Anthrachrysonderivate¹²⁾], Dimethylanilin¹³⁾¹⁴⁾, Nitrobenzol¹⁵⁾¹⁶⁾, Phenol¹⁷⁾, Anisol¹⁸⁾ und Hexachlorbenzol¹⁹⁾

Krystallphenol Arch 224, 625 (1886) — B 20, 3278 (1887)
Ann 272, 280 (1892)

Krystallanilin D R P 135561 (1902)

Athylbenzoat²⁰⁾ wird nicht selten verwendet, und auch für die Benutzung des Benzylbenzoates²¹⁾ findet sich eine Literaturangabe — Krystalläthylbenzoat Spallino, Ch Ztg 31, 950 (1907)

¹⁾ B 37, 3196 (1904)

²⁾ B 35, 2017 (1902)

³⁾ Siehe auch D R P 123695 (1901)

⁴⁾ Fischer und Romer, B 40, 3409 (1907)

⁵⁾ Witt, B 19, 2791 (1886) — Clauser, Ost Ch Ztg 2, 521 (1899) — Schneider, Z anal 34, 349 (1895)

⁶⁾ D R P 59190 (1891)

⁷⁾ Seidel, B 23, 184 (1890)

⁸⁾ Siehe S 437

⁹⁾ Gerber, Diss Basel 50 (1889) — Kley, Rec 19, 12 (1899) — Aguirre u Baeyer, Ann 157, 367 (1871) — Nietzki u Becker, B 40, 3398 (1907)

¹⁰⁾ D R P 188184 (1907)

¹¹⁾ Leemann und Grandmougin, B 41, 1293, 1303, 1304 (1908)

¹²⁾ D P A C 14844 (1906)

¹³⁾ Ann 272, 165 (1893) — Kaufler und Borel, B 40, 3255 (1907) — Kaufler und Karrer, B 40, 3264 (1907)

¹⁴⁾ Mohlau und Fritzsche, B 26, 1035 (1893) — D R P 73354 (1894)

¹⁵⁾ Glaebe und Philips, B 24, 2298 (1891) — Gabriel, B 19, 837 (1886) — Dzwonowski, B 36, 3770, 3773 (1903) — Kaufler und Borel, B 40, 3214 (1907) — Bamberger, B 28, 848 (1895)

¹⁶⁾ Fischer und Romer, B 40, 3409 (1907)

¹⁷⁾ Witt, B 19, 2791 (1886) — Mehn Jb 1872, 682 — Baeyer, B 12, 1315 (1879) — Stulcken, Diss Kiel 38 (1906)

¹⁸⁾ Noetting, B 37 2597 (1904) — Hougoandiy, Jb 1897 I 91 — Gnehm und Kaufler, B 37, 3032 (1904) — Kaufler und Karrer, B 40, 3263 (1907) — Friedländer, M 23, 991 (1907) — O Fischer und Schindler, B 41, 390 (1908)

¹⁹⁾ Scholl und Berblinger, B 36, 3434 (1903)

²⁰⁾ Witt, B 28, 309 (1895) — Kehmann und Burgin, B 29, 1248 (1896) — Kaufler und Borel, B 40, 3256 (1907) — Fischer und Hepp, B 29, 367 (1896) — Gabriel, B 31, 1278 (1898) — Scholl, B 40, 394 (1907) — Leemann und Grandmougin, B 41, 1309 (1908) — Siehe hierzu auch S 22

²¹⁾ Pharm Ztg 49, 1083 (1904)

Kaufler¹⁾ hat auch Diphenylamin, Anthracen und β -Naphthol als Krystallisationsmittel benutzt

Pyridin und seine Derivate.

Pyridin ist das beste Krystallisationsmittel für β -Cyanpyridin²⁾ und auch für die gechlorten Derivate des Benzidins und Tolidins sehr am Platze³⁾, ebenso für die Reinigung von Osazonen⁴⁾. Auch sonst wird es vielfach für sonst schwer lösliche Substanzen mit Erfolg gebraucht⁵⁾ ⁶⁾ ⁷⁾ ⁸⁾. Da das käufliche Produkt infolge eines Gehaltes an Pyrrolbasen und schwefelhaltigen Verbindungen zu Schmierbildung Veranlassung geben kann, verwendet man Pyridin aus dem Zinksalze (Erkner) oder Pyridin „Kahlbaum“

Krystallpyridin haben Nolting und Wortmann angetroffen⁹⁾, ebenso Spallino¹⁰⁾

Die Homologen des Pyridins, die Pikoline und Lutidine, sind als Reinigungsmittel hoch molekularer aromatischer Kohlenwasserstoffe von Bedeutung

Chinolin wird häufig¹¹⁾ vereinzelt auch Chinaldin¹²⁾ in Verwendung genommen

Andere, seltener benutzte Krystallisationsmittel.

Unter diesen seien noch Azobenzol¹³⁾, Amylal¹⁴⁾, Epichlorhydrin¹⁵⁾ ¹⁶⁾, Benzaldehyd¹⁷⁾, Chloral¹⁸⁾, Chloralhydrat¹⁹⁾,

¹⁾ B 86, 931 (1903)

²⁾ Fischer, B 15, 63 (1882)

³⁾ Böttiger, Diss Jena 1891

⁴⁾ Neuberg, B 32, 3384 (1899) — B 35, 2631 (1902) — Tutin, Pice 23, 250 (1907) — W Mayer, Diss Göttingen (1907), S 26 — Siehe auch S 623

⁵⁾ Hill und Sinkar, Soc 91, 1501 (1907)

⁶⁾ Bulow, B 40, 3797 (1907)

⁷⁾ Fischer und Romei, B 40, 3409 (1907) — Fischer und Schindler, B 41, 391 (1908)

⁸⁾ Baeyer und Villiger, B 37, 2872 (1904) — Bassot, B 37, 3196 (1904) — Peters, B 40, 237 (1907)

⁹⁾ B 39, 645 (1906)

¹⁰⁾ Ch Ztg 31, 950 (1907)

¹¹⁾ Hufner, Z physiol 7, 57 (1883) — D R P 129845 (1902) — Scholl und Berblinger, B 36, 3429, 3431 (1903) — Dzewonski, B 36, 3772 (1903) — Fischer und Romei, B 40, 3109 (1907) — D P A 37540 (1904) — Kaufel und Boel, B 40, 3256 (1907)

¹²⁾ D R P 83046 (1895)

¹³⁾ Seidel, B 28, 161 (1890)

¹⁴⁾ Von Merklin und Loeckmann in Seelze bei Hannover in den Handel gebracht und zu Krystallisationszwecken empfohlen — Knoevenagel und Weißgerber, B 26, 439 (1893)

¹⁵⁾ Pawlowski, B 27, 1566 (1894) — Ch Ztg 21, 97 (1897) — Thiele u Dimroth, B 25, 1412 (1895)

¹⁶⁾ Tschirch, Die Haube, p 41 (1906)

¹⁷⁾ Bock, M 26, 590 (1905)

¹⁸⁾ Baeyer, B 33, 1156 (1905)

¹⁹⁾ Jacobsen, Jb 1872, 682

Methylal¹⁾, Phthalsaureanhydrid²⁾, Thiophen³⁾, Dichlorhydriin⁴⁾, Amylbromid⁵⁾, Phenylhydrazin⁶⁾, Benzoylchlorid⁷⁾ und Terpetin⁸⁾ genannt

Mischungen von Lösungsmitteln.

Sehr häufig lost man die umzukrystallisierende Substanz in einem Lösungsmittel, das sie leicht aufnimmt, und setzt dann vorsichtig eine zweite Flüssigkeit hinzu, welche krystallinische Fällung verursacht (Aussüßen, Ausspritzen)

Oder man verwendet von Anfang an Gemische von zwei, selbst drei Lösungsmitteln

Im allgemeinen liegt dann die Löslichkeit der Substanz in dem Gemische zwischen derjenigen in den beiden einzelnen Lösungsmitteln, doch sind auch Ausnahmen bekannt

Bei Fall des choleinsäuren Bariums ist schon erwähnt ⁹⁾ Analog soll nach Oudemans⁹⁾ Cinchonin in Chloroform-Alkohol leichter löslich sein, als in jedem einzelnen der beiden Lösungsmittel

Von den meist gebrauchten Gemischen seien

Wasser-Alkohol,
Alkohol-(Wasser)-Äther¹⁰⁾,
Benzol-Ligroin,¹¹⁾
Benzol-Chloroform,
Aceton-Wasser,
Aceton-Alkohol,
Aceton-Chloroform¹²⁾

angeführt. Gelegentlich geben aber noch andere Mischungen, wie Pyridin-Benzol¹³⁾, Anilin-Nitrobenzol¹⁴⁾, Chloroform-Essigester¹⁵⁾, Xylol-Petroläther¹⁶⁾, Schwefelkohlenstoff-Ligroin¹⁷⁾, Glycerin-Methylalkohol¹⁷⁾, oder Phenol-Xylol die besten Resultate

¹⁾ O Fischer, B 36 3623 (1903) — Willstätter und Benz. Ann 353, 278, 280 (1908), ebenda Dimethylacetal

²⁾ Jacobsen, Jb 1872, 682

³⁾ Liebermann, B 26, 853 (1893)

⁴⁾ Tschusch, Die Harze, p 41 (1906)

⁵⁾ Jones Proc Camb Phil Soc 14, 27 (1907)

⁶⁾ Hill und Sinkar, Soc 91, 1501 (1907)

⁷⁾ Kauffmann und Franck, B 40, 4011 (1907)

⁸⁾ S 13

⁹⁾ Ann 106, 74 (1873)

¹⁰⁾ Baeyer, Z physiol 8, 303 (1879) — Farthheil, B 24, 636 (1891) — Liebermann und Cybulski, B 28, 581 (1895)

¹¹⁾ Bulow und Sprosser, B 41, 491 (1908)

¹²⁾ Z B M 26, 565 (1906)

¹³⁾ O Fischer und Schindler, B 41, 491 (1908)

¹⁴⁾ Stulcken, Diss Kiel, 37 (1906)

¹⁵⁾ Soc 89, 846 (1906)

¹⁶⁾ J pr (2) 344 (1889)

¹⁷⁾ Erdmann, Ann 275, 258 (1893)

Wertvolle Dienste leisten auch Mischungen von Chloralhydrat und Wasser ¹⁾

Bemerkenswert ist das Verhalten des Tetrasäleylds ²⁾



zu einigen Lösungsmitteln, wie Chloroform, Äthylenchlorid, Pyridin, Benzoesäureäthylester. Die Substanz löst sich zwar in jedem Verhältnis in diesen Lösungsmitteln auf, besonders beim Erwärmen. Aber beim Erkalten der Lösungen krystallisiert die Substanz mit dem Lösungsmittel als Doppelverbindung aus, aus der sich das Lösungsmittel beim Erwärmen in völlig reinem Zustande wieder abscheidet. Dieses Verhalten kann zur Reinigung obiger Lösungsmittel verwendet werden. Analog verhält sich das β -Kresolid ³⁾

II. Umkrystallisieren.

Zur Reinigung in einer passenden Flüssigkeit gelöste Substanzen erhält man durch eine der folgenden Methoden zurück

1 Auskrystallisieren

Die feingepulverte Substanz wird, nachdem ein Vorversuch den ungefähren Löslichkeitsgrad in dem betreffenden Reagens kennen gelehrt hat, in einen leeren Kolben gebracht. In einem zweiten Kolben wird das Lösungsmittel zum Sieden erhitzt, und hierauf sukzessive der zu lösenden Substanz so viel davon zugesetzt, daß sie sich in der Siedhitze (bis eventuell auf einen kleinen Rest von Verunreinigungen) eben löst. Man filtriert ⁴⁾ nun rasch durch ein mit dem siedenden Lösungsmittel gut durchfeuchtetes Faltenfilter unter Benutzung eines Trichters mit sehr kurzem Halse (Fig. 1)



Fig. 1

Sollte sich die Substanz schon während des Filtrierens in großer Menge ausscheiden, so löst man nochmals in etwas mehr Flüssigkeit auf, um die unbequemen Heißwassertrichter zu umgehen.

Man kann auch, falls geringe Flüssigkeitsmengen in Frage

¹⁾ Manch, Das Staßburg 1898 — Arch. 240, 113, 166 (1902)

²⁾ Anschütz und Schrioter, B. 25 3512 (1892) — Ann. 273 97 (1894) — D. R. P. 69 708 (1893) — Spallino, Ch. Ztg. 31 950 (1907) — D. R. P. 70 614 (1893)

³⁾ D. R. P. 70 158 (1893)

⁴⁾ Weiteres über Filtrieren siehe S. 30 ff.

kommen, den Glastrichter knapp vor dem Einlegen des Filters durch eine Flamme ziehen. Wenn das Lösungsmittel keine Gefahr der Entzündung bietet, stellt man auch, um allzurasches Auskristallisieren zu verhindern, den die Lösung enthaltenden Trichter, auf ein Becherglaschen aufgesetzt, in einen entsprechend erhitzten Trockenkasten.

Das Filtrat läßt man erkalten, ohne im allgemeinen auf die Darstellung großer gut ausgebildeter Krystalle hinzuwirken, da ja die für die Analyse bestimmte Substanz keine Lauge einschließen darf, was bei größeren Krystallen leichter eintritt.

Das Umkristallisieren ist so lange fortzusetzen, bis die beim Erkalten ausgefallenen Krystalle denselben Schmelzpunkt zeigen, wie die durch Eindampfen der Mutterlauge erhaltlichen.

Aber selbst dann braucht die Substanz noch nicht rein zu sein, und man kann noch öfters durch Wechsel des Lösungsmittels eine weitere Reinigung und damit verbundene Erhöhung des Schmelzpunktes erreichen¹⁾.

Das Umkristallisieren muß manchmal sehr lange fortgesetzt werden, so brachte Mach²⁾, um reine Abietinsäure zu erhalten, das Rohprodukt dreißigmal wieder in Lösung.

Da es oft vorkommt, daß eine Substanz übersättigte Lösungen bildet, so muß man sich stets einige Kryställchen des Rohproduktes zum „Impfen“ aufbewahren.

Manche Substanzen zeigen die Eigentümlichkeit, beim Auskristallisieren über den Rand der Schale zu „kriechen“, man verwendet in solchen Fällen nur zum Teil gefüllte, schmale Bechergläser.

Wasser, Methyl, Äthyl, Allyl, Amylalkohol, Benzol, Chloroform, Tetraäthylkohlenstoff, Äther, Anilin, Pyridin, Eisessig, ja sogar Phenol können Krystallverbindungen bilden, worauf gebührend Rücksicht zu nehmen ist. Das Colchicin beispielsweise ist in krystallisierter Form überhaupt nur als Chloroformverbindung erhaltlich³⁾.

Auch anderwertige Veränderungen kann die Substanz durch Umkristallisieren erleiden, so wird das Bebrin⁴⁾, das aus allen anderen Lösungsmitteln amorph ausfällt, durch Methylalkohol in ein krystallisiertes Isomeres verwandelt.

Ebenso wird die Digitogensäure⁵⁾ durch Umkristallisieren aus Eisessig isomerisiert.

Während das Trimethoxyvinylphenanthren unverändert aus Alkohol umkristallisiert werden kann, wird es durch Eisessig in Methebenol verwandelt⁶⁾.

Pikrotoxin wird selbst durch Umkristallisieren aus Ligroin ver-

¹⁾ Weiteres siehe S. 13.

²⁾ M. 14, 190 (1903).

³⁾ Zeisel, M. 7, 571 (1886).

⁴⁾ Scholtz, B. 29, 2054 (1896) — Arch. 227, 530 (1899) — J. Heitzig u. Hans Meyer, M. 18, 385 (1897).

⁵⁾ Kiliani, B. 87, 1216 (1904).

⁶⁾ Pschorr und Maassig, B. 37, 2780 (1904).

ändert und manche andere Substanz vermag nur das Lösen in niedrigsiedenden Solventien (Aloin, Tribrombrenztraubensäure¹⁾) Leicht oxydable Substanzen löst man im Wasserstoff- oder Kohlendioxidstrom²⁾ oder fugt dem Lösungsmittel, falls dies sonst angängig ist, etwas schweflige Säure bei.

Daß durch Umkrystallisieren von Säuren aus Alkohol Esterifikation, durch Essigsäure bei Hydroxyl-Verbindungen Acetylierung eintreten kann³⁾, ist nicht außer acht zu lassen, namentlich ist eine partielle Veresterung von Säuren und anderen hydroxylhaltigen Körpern beim einfachen Umkrystallisieren aus Alkohol öfters beobachtet worden. Es ist dies eine allgemeine Eigenschaft der Chlohydrate jener aromatischen Aminosäuren⁴⁾, welche das Carboxyl in einer aliphatischen Seitenkette enthalten, und wurde ferner u. a. bei der Cholsäure⁵⁾ und Dehydrocholsäure⁶⁾ von Lassar-Cohn, bei der Weinsäure von Guerin⁷⁾, bei der Brenztraubensäure von Simon⁸⁾, bei der Oxalsäure von Erlenmeyer⁹⁾ und bei den Carbinolen der Triarylmethane von Herzig und Wengraf¹⁰⁾, O. Fischer und Weiß¹¹⁾ sowie von Baeyer und Villiger¹²⁾, Rosenstiehl¹³⁾ und Mamontoff¹⁴⁾ konstatiert.

Ebenso verhalten sich die Diäminämylchlorcarbinole¹⁵⁾ und die Alkridinumbasen, welche durch Kochen mit Alkoholen in Carbinolather übergehen (Decker¹⁶⁾).

Schwer lösliche Substanzen werden unter Druck in der Einschmelzrohre umkrystallisiert. So krystallisierte Baeyer das Phenolphthalein aus auf 150–200° erhitztem Wasser oder verdünnter Salzsäure¹⁷⁾. Knecht und Hibbert erwärmten das undeutlich krystallisierte Benzopurpurin 4 B in einer Druckflasche mit Alkohol, wodurch nach kurzer Zeit schöne Makrokrystalle entstanden¹⁸⁾.

Schüttelt man fein gepulvertes Rhodophyllin mit trockenem Aether, so wird, indem ein ganz kleiner Teil vorbeigehend in Lösung geht,

¹⁾ Siehe S. 10.

²⁾ Z. B. Staudinger, B. 41, 1499 (1908).

³⁾ Siehe S. 13, 15, 478, 585.

⁴⁾ Salkowski, B. 28, 1922 (1895).

⁵⁾ Z. physiol. 16, 497 (1892).

⁶⁾ B. 14, 72 (1881) — B. 25, 805 (1892).

⁷⁾ Ann. 22, 252 (1837).

⁸⁾ Thèse, Paris 1895.

⁹⁾ Jb. 1879, 572.

¹⁰⁾ M. 22, 610 (1901).

¹¹⁾ Ann. 206, 132 (1880) — B. 33, 3350 (1900) — Z. f. Farben- und Textilchemie 1, 1 (1902).

¹²⁾ B. 37, 2861 ff. (1904).

¹³⁾ C. r. 120, 192, 264, 331 (1895).

¹⁴⁾ Russ. 29, 220 (1897).

¹⁵⁾ Straus und Caspari, B. 40, 2691 (1907).

¹⁶⁾ B. 38, 3072 (1905).

¹⁷⁾ Ann. 202, 71 (1880).

¹⁸⁾ B. 36, 1553 Ann. (1903).

das Pulver in etwa einer halben Stunde in prachtig glitzernde Krystalle verwandelt ¹⁾)

Einen Apparat zum Ausfrieren unter Abschluß von Feuchtigkeit und Luft hat Bruhl angegeben B 22, 236 (1889) — Zu beziehen von Dr. H. Geissler Nachfolger Franz Muller, Bonn

2 Krystallisation durch Verdunsten

Hat man zu viel Lösungsmittel genommen oder ist die Substanz überhaupt zu leicht löslich, um beim bloßen Stehen wieder Krystalle auszuscheiden, oder ist sie in der Hitze nahezu ebenso löslich wie in der Kälte, so muß entweder durch Abdestillieren oder durch Verdampfen die erforderliche Konzentration hergestellt werden.

Zum Verdunsten des Lösungsmittels wird die in einer flachen Krystallisierschale befindliche Flüssigkeit in einen Vakuumexsiccator (am besten nach Hempel) gebracht und ein geeignetes ²⁾) Absorptionsmittel zugesetzt. Um die Lösung längere Zeit warm zu erhalten, kann man in den Exsiccator eine Thermoplatte legen.

Eine besondere Art des Krystallisierens durch Verdunsten besteht darin, aus der Lösung der Substanz in dem Gemische zweier Lösungsmittel durch geeignete Absorptionsmittel dasjenige zu entfernen, in dem die Substanz leichter oder ausschließlich löslich ist.

Da bei dieser Art des Vorgehens die günstigsten Bedingungen für das vorübergehende Eintreten von Übersättigung gegeben sind, werden auch zumeist besonders gut entwickelte Krystalle erhalten, es wird so auch öfters Krystallbildung erreicht, die auf andere Weise nicht erzielbar ist.

So sind viele Säureamide in konzentriertem wässrigem Ammoniak löslich und fallen nach und nach in prächtigen Krystallen aus, wenn man das Ammoniak durch Stehenlassen der Lösung in einer offenen Schale, oder rascher durch einen Luftstrom, entfernt (Hans Meyer).

In gleicher Weise gewinnt man Silbersalze. So löst Krafft ³⁾) die Säure in kaltem Alkohol, fugt alkoholisches Silbernitrat zu und leitet Ammoniakgas bis zur Wiederauflösung des zunächst ausfallenden Silbersalzes ein. Letzteres krystallisiert dann beim Eindunsten der ammoniakalischen Lösung unter Lichtabschluß über Schwefelsäure, eventuell unter Druckverminderung, rein aus. Diels und Abderhalten ⁴⁾) lösen ein gelatinös ausgefallenes Silbersalz in Ammoniak, und erhitzen bis das Salz, nunmehr in flimmernden Nadeln, auskrystallisiert.

Crossley und Renouf konnten die $\alpha\alpha$ und $\beta\beta$ -Dimethyladipinsäure nur so voneinander trennen, daß sie das Gemisch der beiden

¹⁾ Willstätter und Pfannenstiel, Ann 358, 226 (1908) — Über einen ähnlichen Fall siehe Maß, B 41, 1637 (1908)

²⁾ Siehe S. 80

³⁾ B 40, 4786 (1907)

⁴⁾ B 86 3191 (1903)

Säuren in Wasser lösen, Salzsäuregas bis zur Sättigung einleiten und nunmehr durch Entweichenlassen der Chlorwasserstoffsäure die *aa*-Säure zum Auskrystallisieren bringen ¹⁾

Ähnlich werden nach Rumpel ²⁾ Peptone und andere schwer in krystallisierte Form überführbare Körper in wassrigem Alkohol gelöst und die Lösung über Atzkalk ins Vakuum gebracht. Der Alkohol verdunstet dann rascher als das Wasser, und die in letzterem unlösliche Substanz fällt in Krystallen aus.

Man kann auch das leichter lösende Solvens durch Ausschütteln sukzessive entfernen, wie dies Türkheimer ³⁾ gemacht hat. Eine alkoholisch benzolische Lösung der rohen Diphenylenglykolsäure wurde noch warm mit warmem Wasser geschüttelt, bis das Wasser den Alkohol extrahiert hatte und die nunmehr unlöslich gewordene Säure ausfiel, während ihre Verunreinigungen im Benzol gelöst blieben.

Willstätter und Benz ⁴⁾ lösten das krystallisierte Chlorophyll in Alkohol, vermischten mit Äther und wuschen den Alkohol wieder mit Wasser heraus. Aus der übersättigten ätherischen Lösung schied sich dann das Chlorophyll rasch ab.

Die geschilderten Manipulationen leiten zur dritten Art der Krystallgewinnung über.

3 Ausfällen von Krystallen

Um das Auskrystallisieren gelöster Substanzen einzuleiten oder zu vervollständigen, setzt man der (gewöhnlich heißen) Lösung eine mit dem Lösungsmittel mischbare Flüssigkeit (ebenfalls heiß) hinzu, in der das Gelöste nicht oder nur schwer löslich ist. Man versetzt bis zum Eintreten einer Trübung und läßt einkalten.

Auf diese Art fällt man z. B. Eisessiglösungen oder alkoholische Lösungen mit Wasser, Benzollösungen mit Ligroin usw.

Als Regel gelte, die Flüssigkeiten nicht bis auf jene Temperatur zu erhitzen, bei welcher die trockene Substanz schmelzen würde, damit man ein öliges Ausfallen der Letzteren tunlichst vermeidet.

Durch Ausfällen kann man auch Substanzen reinigen, die ein Umkrystallisieren aus erwärmten Lösungsmitteln wegen zu großer Zersetzlichkeit nicht vertragen. So wird das leicht veränderliche Nitrosodihydrocarbazol in kaltem Alkohol gelöst und durch Wasserzusatz in Krystallen ausgefällt ⁵⁾.

Ebenso wie mittels reiner Lösungsmittel kann man durch Zusatz von Salzlösungen die Löslichkeit der abzuscheidenden Substanz

¹⁾ Proc. 22, 252 (1906) — Soc. 89, 1552 (1906)

²⁾ B. 83, 3474 (1900)

³⁾ Diss. Königsberg 1904 — Siehe auch Willstätter und Benz, Ann. 358, 277 (1908)

⁴⁾ Ann. 358, 280 (1908)

⁵⁾ Schmidt und Schall, B. 40, 3220 (1907)

verringern (Aussalzen) Man verwendet zum Aussalzen wasseriger Lösungen namentlich kalt gesättigte Kochsalz- oder Ammoniumsulfatlösungen. Besser durften noch Soda- und Glaubersalzlösungen wirken ¹⁾

Da auch Kalium- und Natriumhydroxyd stark aussalzen, werden Kalium- und Natriumsalze oftmals durch konzentrierte Lauge gefällt, natürlich spielt hierbei auch die Löslichkeitsverminderung durch das gleichartige Ion eine Rolle

4 Überföhren in Derivate

Die vierte Methode zur Abscheidung und Reinigung von Kristallen besteht darin, daß man die Substanz in eine lösliche Verbindung überführt, Säuren oder Basen in Salze, Phenole in Phenolate usw., und nach eventuellem Filtrieren und Umkristallisieren oder Ausathen die Verbindung in geeigneter Weise wieder zersetzt ²⁾

Dieses intermediäre Umkristallisieren muß manchmal öfters wiederholt werden. So fuhiten Knorr und Horlein ³⁾ das rohe Isokoden in das saure Oxalat über, kristallisierten letzteres zwölfmal um, schieden die Base ab und erhielten sie nunmehr nach einmaligem Lösen in Essigester vollkommen rein

Hat man z. B. ein Phenol zu reinigen, so löst man in Kalilauge und fällt wieder durch Einleiten von Kohlendioxyd. Eventuell gleichzeitig vorhandene Säuren bleiben in Lösung ⁴⁾ Analog werden Aminosäuren durch schweflige Säure gefällt usw.

Es muß auch daran erinnert werden, daß sich manche Säuren und Phenole aus ihren Salzen nicht durch aschefrei abscheiden lassen (Siehe S. 571)

Selbst Ammonsalze können große Beständigkeit zeigen. So haben Eriera und Guthzeit gefunden ⁵⁾, daß sich das Ammonsalz (und ebenso das Silbersalz) des 2,6-Dioxydimicotinsäureesters aus 50proz. Essigsäure umkristallisieren läßt. — Auch viele organische Sulfosäuren geben schwer durch Mineralsäuren zersetzliche Alkalisalze ⁶⁾

Andrerseits nehmen manche Substanzen, wie die Chlorophyll-derivate, sehr leicht Mineralbestandteile auf, und es gelingt dann nicht, sie durch Umkristallisieren oder Überföhren in Salze völlig aschefrei zu erhalten ⁷⁾

Hat man empfindliche Basen abzuscheiden, so fällt man durch

¹⁾ Über die Theorie des Aussalzens siehe Rothmund, Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung, Leipzig, Joh. Amb. Barth 148ff. (1907)

²⁾ Beispiele hierfür: Jacobsen, B. 18, 357 (1885) — Knoevenagel und Mottek, B. 37, 4475 (1904) — Bulow und Spiessner, B. 41, 490 (1908)

³⁾ B. 40, 4888 (1907)

⁴⁾ Dieser Satz gilt nicht in aller Strenge: durch Massenwirkung können schwer lösliche Säuren (or als saure Salze) partiell mit herausgefällt werden. Siehe S. 485

⁵⁾ B. 32, 779 (1899)

⁶⁾ Sisley, Bull. (3) 25, 863 (1901) — Siehe auch S. 767

⁷⁾ Willstätter und Pfannenstiel, Ann. 358, 208 (1908)

Diäthylamin¹⁾, Bicarbonatlösung²⁾ oder mittelschwefligsauren Alkalis. Als schwach saures Fällungsmittel haben Baeyer und Villiger³⁾ auch wasserige Benzoesäure verwendet. Über die Abscheidung von Pyridin- (Chinolin-) carbonsäuren siehe S. 386.

Aromatische Aminosäuren können durch salzsaures Hydroxylamin oder siedende Kalumalanilösung in Freiheit gesetzt werden⁴⁾.

Reinigen durch Benzoylieren Jacobson und Honigsberger, B. 36, 4103 (1903). — Durch Überführen in den sauren Methylester Windaus, B. 41, 614 (1908). — Durch Acetylieren Goitei, Ann. 359, 219 (1908).

5. Krystallisation aus dem Schmelzflusse und durch Sublimation

Manche Substanzen sind nur so gut zum Krystallisieren zu bringen, daß man sie schmilzt (ev. destilliert) und erstarren läßt. Hierher gehört der m-Oxybenzoesäuremethylester, vor allem aber das Glycylvalinanhydrid, das überhaupt nur so krystallisiert erhalten werden kann, während es sich aus Lösungen stets in amorphem, gequollenem Zustande ausscheidet⁵⁾. Ähnlich verhält sich das Camphenhydrat, das nur durch Sublimation in Krystallform übergeht⁶⁾.

Leicht schmelzende Substanzen pflegt man durch Einbringen in eine Kältemischung (Eis Kochsalz, festes Kohlendioxyd-Aceton) zur Krystallisation anzuweigen. Es empfiehlt sich dabei sehr, die Substanz vorher mit Kieselgur anzuteigen⁷⁾.

6. Impfen

Wenn ein krystallisationsfähiger Körper hartnäckig überschmelzen bleibt oder durch Verunreinigungen am krystallinischen Erstarren gehindert wird, kann man durch Beirührung mit einem Krystall-splittchen (ev. des Rohproduktes) die Krystallisation einleiten. Man kann diesen Vorgang auch zu Identifizierungen benutzen, da im allgemeinen nur ein Krystall der gleichen Art imstande ist, die Übersättigung aufzuheben⁸⁾.

So hat Ladenburg⁹⁾ die Spaltung des synthetischen, racemischen Conrins mittels des d-Bitartrats ausgeführt. Zu der sirupösen, nicht zum Krystallisieren zu bringenden Lösung wurde ein Splitter natur-

¹⁾ Brauer, B. 31, 2193 (1898). — Wohl und Schweitzer, B. 40, 100 (1907). — Wohl, B. 40, 4680, 4689 (1907).

²⁾ Dabei kann sich eventuell das Carbonat der Base bilden. O. Fischer und Hepp, B. 32, 357 (1889).

³⁾ B. 37, 2873 (1904).

⁴⁾ Kliegl, B. 38, 296 (1905).

⁵⁾ E. Fischer, B. 40, 3568 (1907).

⁶⁾ Aschan, B. 41, 1092 (1908).

⁷⁾ Hess, Mitt. d. Artill.- und Geniewesens 1876. — Will, B. 41, 1112, 1118 (1908). — Siehe Hans Meyer, M. 22, 415 (1901).

⁸⁾ Krystallographische Identifikation durch Fortwachsen. Lehmann, Krystallanalyse, S. 9. — Winzheimer, B. 41, 2381 (1908).

⁹⁾ B. 19, 2582 (1886).

lehen, rechtsdrehenden Conunitatrats hinzugefügt. Es begann eine reichliche Ausscheidung von Krystallen, aus welchen mittels Alkali eine rechtsdrehende, mit natürlichem Conunit identische Base erhalten wurde.

Indessen sind auch einige Fälle bekannt geworden, wo schon durch Impfen mit chemisch nahestehenden Substanzen die Krystallisation in Gang gebracht werden konnte.

So hat Stadel¹⁾ das Athylacetanilid durch ein Staubchen Methylacetanilid, das m-Kresol²⁾ durch eine Spur Phenol zum Krystallisieren gebracht.

Propylidenessigsäuredibromid³⁾ erstarrt durch Impfen mit Athylidenpropionsäuredibromid, Methenylparatolylnitramtoluol durch Infizieren mit fester Athenylverbindung⁴⁾.

Noch bemerkenswerter ist ein von Anschütz beobachteter⁵⁾, von Hans Meyer⁶⁾ bestätigter Fall. Danach bleibt das Chloraconsäureanhydrid selbst bei -18° flüssig, erstarrt aber sofort vollständig bei der Berührung mit einer Spur Itaconsäureanhydrid.

In gleicher Weise hat Skiaup⁷⁾ das γ -Chlorchinolin durch α -Chlorchinolin zum Krystallisieren gebracht.

Dagegen kommen aber doch auch wieder Fälle vor, wo „reine“ Substanzen durch Impfen nicht zum Erstarren gebracht werden können, die Impfkryrstalle vielmehr selbst in Lösung gehen⁸⁾. Offenbar gehen derartige Substanzen leicht in unkrystallisierbare Isomere über, denn daß sich ein Impfkryrstall in der unterkühlten Schmelze der reinen Substanz löst, ist nach der Theorie unmöglich. Es genügen aber oft auch minimale, sonst kaum nachweisbare Mengen von Verunreinigungen, um die Krystallisationsgeschwindigkeit außerordentlich herabzusetzen (Zuckersuppe).

III. Prüfung von Krystallen auf Reinheit.

Um die Reinheit (Einheitlichkeit) einer krystallisierbaren Substanz zu konstatieren, krystallisiert man dieselbe in Fraktionen, und untersucht, ob die erste und letzte Fraktion denselben Schmelzpunkt zeigen.

Nicht immer ist man übrigens imstande durch Umkrystallisieren ein Gemisch zweier Substanzen zu trennen⁹⁾.

Die interessantesten hierher gehörigen Beobachtungen hat

¹⁾ B 18, 3444 Ann (1885)

²⁾ B 18, 3443 (1885)

³⁾ Ott, B 24, 2603 (1891) — Dieser Fall ist übrigens nicht ganz durchsichtig.

⁴⁾ Green, B 26, 2778 (1893)

⁵⁾ B 14, 2788 (1881)

⁶⁾ M 22, 415 (1901)

⁷⁾ M 10, 730 (1889)

⁸⁾ Rainer, M 25, 1041 (1904) — Siehe auch Diel und Stephan, B 40, 4339 (1907) — Ostromisslensky, B 41, 3036 (1908)

⁹⁾ Kolbe und Lautermann, Ann 119, 139 (1861) — Hlasiwetz und Barth, Ann 134, 276 (1865) — Cohn, Z physiol 17, 306 (1892)

V Meyer¹⁾ bei der sog. α -Thiophencarbonsäure gemacht, welche ein untrennbares Gemisch von α - und β -Thiophencarbonsäure von konstantem Schmelzpunkte, bestimmter Löslichkeit usw. bildet.) Ähnlich verhalten sich die Thiomverbindungen des α - und β -Thioketens²⁾ ¹⁾ und anscheinend auch α - und β -Thiophensulfosäure³⁾

Läßt die Methode der Schmelzpunktsbestimmung im Stich, so verwandelt man die Substanz, falls sie eine Säure ist in verschiedene Fraktionen von Silber-, Magnesium- oder Bleisalzen, deren Metallgehalt bestimmt wird. Basen gelangen als Platin- oder Gold-Doppelsalze, Kohlenwasserstoffe als Pikrate zur Untersuchung usw.

Falls es angangig ist, werden auch Gruppeneaktionen (Methoxylbestimmung usw.) ausgeführt

IV. Filtrieren.

Eine außerordentlich praktische Vorrichtung zum raschen filtrieren von Niederschlägen für die Analyse — so speziell auch zum Sammeln von Halogensilber — hat Stütgen⁴⁾ angegeben (Fig. 2). In das Becherglas a,

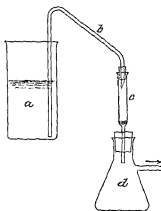


Fig. 2

welches die zu filtrierende, womöglich warme, Flüssigkeit enthält, wird ein heberartig gekrümmtes Rohr b von ca. 5 mm heltem Weite, das seinerseits durch Kautschukstopfen mit dem gewogenen Filtertrichterchen c und dem Absaugkolben d luftdicht verbunden ist, eingeführt. Man saugt erst die überstehende Flüssigkeit, dann den Niederschlag und das Waschwasser ab, entfernt schließlich b, und wäscht c nochmals aus.

Das möglichst (ev. unter Zuhilfenahme von Alkohol, dann Aceton oder Äther) trocken gesaugte Rohr wird entweder im Trockenkasten, oder, unter beständigem Durchsaugen von Luft und unausgesetzt im Dicken über der Flamme eines Bunsenbrenners, zur Gewichtskonstanz gebracht.

Einen Apparat zum Filtrieren in einem beliebigen Gase- strome und daher auch bei Abschluß von Feuchtigkeit der

¹⁾ Ann. 236, 200 (1886) — Gattermann, Kaiser und V. Meyer, B. 18, 3005 (1885) — Andere: Faller, Perrier und Cuille, Bull. (4) 3, 651 (1908).

²⁾ Siehe auch Voerman, Rec. 26, 293 (1907).

³⁾ V. Meyer und Kreis, B. 17, 787 (1884).

⁴⁾ Z. anal. 42, 582 (1903) — Siehe auch Schramm, Z. anal. 47, 247 (1908).

Luft und Sauerstoff hat Steinkopf¹⁾ angegeben. Der Apparat (Fig. 3) gestattet, in ununterbrochener Reihenfolge im Wasserstoffstrom zu reduzieren, abzufiltrieren, umzukristallisieren, auszuwaschen und zu trocknen. In den Kolben A kommt die Substanz, worauf der ganze Apparat von den beiden an den Enden des Systems angeschlossenen Wasserstoffentwicklern mit Ausnahme des durch den Hahn h ausgeschalteten Kolbens J evakuiert, dann von beiden Seiten mit Wasserstoff gefüllt und der Vorgang

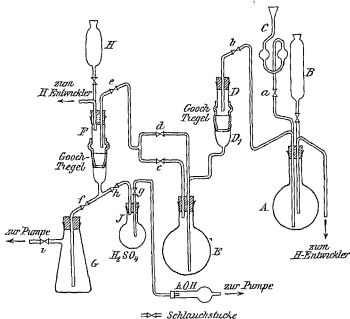


Fig. 3

wiederholt wird. Ist alle Luft durch Wasserstoff ersetzt, so wird b abgeschlossen und vom rechten Entwickler aus nach Öffnen von a ein konstantes Gasstrom eingeleitet, wobei die Kugeln von C zum Abschluß gegen äußere Luft mit Wasser gefüllt sind. Aus B wird dann die Reaktionsflüssigkeit od. dgl. tropfenweise eingelassen. Ist die Reaktion in A beendet, so wird die Lösung vom Rückstand durch einen Gooch-Tiegel, der mittels eines Schlauchstückes mit D und D₁ verbunden ist und in dem sich eine angefeuchtete, dünne Asbestschicht und darauf eine durchlocherte Porzellanplatte befindet, in

¹⁾ B 40, 400 (1907) — Siehe auch Beckmann und Panl, Ann 266, 4 (1891) — Dinglinger, DRP 162821 (1905) — Apparat zum Filtrieren atzalkalischer Flüssigkeiten Rinne, Ch Ztg 31, 411 (1907) — Einen weiteren Apparat zum Filtrieren im geschlossenen, mit einem indifferenten Gase gefüllten Raume beschreibt Radulescu, Bulet Soc de Ştiinţe din Bucureşti 16, 191 (1908)

den Kolben E filtriert. Zu diesem Zwecke wurde nach Verschuß von A die Saugpumpe bei i in Tätigkeit gesetzt und nun b geöffnet, während Quetschhahn d zum Verhinderung sofortigen Weiterdrucks der Flüssigkeit aus dem Kolben E geschlossen wird. Nach Schließen von e läßt man die Flüssigkeit in E erkalten, wobei das Salz auskristallisiert. Um dieses von der Mutterlauge zu trennen, drückt man den Kohleninhalt von E nach Verschuß von c durch den mit einem gewöhnlichen Filter belegten Gockeltiegel F, indem man d öffnet, bei i die Pumpe in Tätigkeit setzt und bei e öffnet. Nach Verschuß von e kann dann der Niederschlag von H aus mit H₂O aus einer Waschflüssigkeit ausgewaschen werden, auch, wenn nötig, getrocknet werden, indem man f verschließt und den mit konz. Schwefelsäure beschickten Kolben J nach Öffnung von g evakuiert. Nach Schließen dieses Hahnes wird dann durch h die Verbindung zwischen dem Niederschlag und dem Trockenapparat J hergestellt, aus dem linken Entwickler das Ganze mit Wasserstoff gefüllt, wieder evakuiert

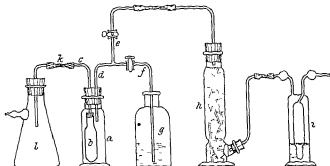


Fig. 4

und so im wasserstoffverdünnten, mit konz. Schwefelsäure beschickten Raume der Niederschlag zum Trocknen sich selbst überlassen.

Der Apparat läßt sich auch für Gase mit höherem spezifischen Gewicht als Luft, z. B. Kohlendioxyd, verwenden, man muß nur C. sowie das in G und J reichende Rohr weiter herausziehen, damit die Luft nach oben verdrängt werden kann —

Zur Isolierung von Substanzen, die Kautschuk angreifen, zum Auswaschen mit Acetylchlorid usw. bei Feuchtigkeitsabschluß verfährt E. Fischer folgendermaßen ¹⁾ (Fig. 4)

a ist der Stopfzylinder, in welchem die Reaktion vorgenommen wird, und b der Tonzylinder, in den mittels eines Gummistopfens das Rohr c, das fast bis zum Boden reicht, eingesetzt ist. Die Flasche a ist mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen, durch den einerseits das Rohr c und andererseits das Rohr d durchgehen. d verzweigt sich in e und f, die beide mit

¹⁾ B 88, 616 (1905) — Unters. über Aminosäuren usw. S. 433 (1906)

Glashahnen versehen sind, f dient dazu, die Waschflüssigkeit aus der Flasche g zu entnehmen, e führt zu dem mit Phosphorsaureanhydrid gefüllten Turme h und der mit Schwefelsäure gefüllten Flasche i, die dazu dienen, einen trocknen Luftstrom in a hineinzuweisen. Das Rohr c steht durch den Gummischlauch k mit der Saugflasche l in Verbindung. Wird bei l evakuiert, so geht die in der Flasche a enthaltene Flüssigkeit durch die Tonzelle und das Rohr c dorthin. Gleichzeitig läßt man durch e einen langsamen, getrockneten Luftstrom in das Gefäß eintreten. Der größte Teil des Niederschlags setzt sich fest an die Tonzelle an. Um zu waschen, schließt man den Hahn bei e und öffnet bei i, worauf die Waschflüssigkeit aus der Flasche g nach a übertritt. g enthält frisches Acetylchlorid, sie wird später durch eine andere mit Petroläther, der über Phosphorsaureanhydrid getrocknet ist, ersetzt. Damit das Übersteigen der Waschflüssigkeit erleichtert wird, ist es ratsam, die Flasche a, in der bei der hohen Tension der verwendeten Flüssigkeit nur sehr geringer Minderdruck herrscht, durch Einstellen in eine Kältemischung oder durch Aufspitzen von Äther momentan abzukühlen. Noch bequemer wird die Operation, wenn in die Flasche a ein drittes, in der Zeichnung fehlendes, Rohr mit Hahn einmündet, das direkt mit der Saugpumpe verbunden werden kann. Einmaliges Waschen mit so viel Acetylchlorid, daß die Flasche a bis zur Höhe des Niederschlags damit gefüllt ist, und zweimaliges Waschen mit der gleichen Menge Petroläther genügen, um ein analysereines Präparat zu gewinnen. Zum Schlusse wird unter gleichzeitigem Zutritte des getrockneten Luftstromes scharf abgesogen, dann der Niederschlag möglichst rasch in einen mit Phosphorpentoxyd beschickten Vakuumexsiccator übergeführt und hier zur Entfernung der letzten Reste des Petroläthers etwa eine Stunde getrocknet.

Das Verfahren ist wohl für manche ähnliche Fälle verwendbar. Selbstverständlich läßt sich hier auch die von Beckmann und Paul¹⁾ angegebene Waschvorrichtung anbringen, wenn man es mit Flüssigkeiten zu tun hat, die nicht wie Acetylchlorid Kautschukschläuche angreifen, oder wenn man mit Substanzen arbeitet, die die Luft nicht vertragen und deshalb in einem indifferenten Gasstrom fluiert werden müssen.

V. Absaugen und Trocknen der Krystalle²⁾

Die beim Reinigen der Substanzen erhaltenen Krystalle werden von der Mutterlauge durch Absaugen und Waschen befreit. Ist die Substanz sehr löslich, oder die Mutterlauge sehr zahlflussig, so preßt man die Krystalle zwischen nicht faserndem (gehartetem) Filterpapier ab, oder streicht sie auf hart gebrannte unglasierte Tonplatten

¹⁾ Ann. 266, 4 (1891)

²⁾ Siehe auch S. 74 ff.

Skraup¹⁾ empfiehlt im letzteren Falle die auf der Tonplatte befindliche Substanz in einen Exsiccator zu bringen, welcher mit dem der Mutterlauge entsprechenden Lösungsmittel beschickt ist. In einigen Stunden oder Tagen ist die Mutterlauge eingesaugt und die reinen Krystalle sind zurückgeblieben.

Bei sorgfältiger Arbeit gestattet dieser Kunstgriff selbst das Absaugen hygroskopischer Substanzen.



Fig. 5

Richards empfiehlt²⁾ die Abtrennung der Mutterlauge von den Krystallen durch Zentrifugieren zu bewirken. Man kann dabei auch ohne Maschine auskommen, wenn man folgendermaßen vorgeht. Ein kurzes, dickwandiges Reagensglas wird am Boden mit einem feinen Ausflußrohr versehen. Dieses Rohr ist durch einen doppelt durchbohrten Stopfen mit einem kleineren Reagensglase verbunden, das zur Aufnahme der Mutterlauge dient. Die Krystalle ruhen auf einem kleinen Platinkegel, einer Siebplatte, oder einer Kugel. Jedes Glas wird oben mit einer starken Drahtschlinge versehen und das Kleinere noch an das Größere mit Draht befestigt. Am Drahtgriff des oberen Glases wird eine starke Schnur befestigt, und das Ganze so schnell als möglich in einem Kreise von ca. 2 m Durchmesser in der Luft rotieren gelassen.

Einen anderen geeigneten Apparat beschreibt Baxter, Am Soc 30, 287. (1908)

VI. Identifizieren durch Schmelzpunktsbestimmung.

Fritz Blau hat zuerst nachdrücklich darauf aufmerksam gemacht³⁾ daß man in der Schmelzpunktsbestimmung einer Mischung der fraglichen Substanz und der Type ein einfaches Hilfsmittel zur Identifizierung zweier Substanzen besitzt, das immer dann entscheiden wird, wenn die beiden Substanzen keine isomorphen Mischungen geben. Das Herabgehen des Schmelzpunktes beträgt bei Nichtidentität oft über 30°,⁴⁾ manchmal allerdings⁵⁾ auch nur sehr wenig (1°).

Sehr wertvolle Dienste hat diese Methode u. a. zur Unterscheidung der Dipenten- und Terpinenderivate geleistet.⁶⁾

¹⁾ M 9, 794 (1888)

²⁾ Am Soc 27, 104 (1905) — B 40, 2771 (1907) — Am Soc 30, 285 (1908)

³⁾ M 18 137 (1897) — Die Tatsache selbst und ihre Verwendbarkeit war schon früher bekannt, siehe Kipping und Pope, Soc 68, 558 (1893) — 67 371 (1896) — Pope und Clarke, Soc 85 1336 Ann (1904) — Wegscheider, M 16, 111, 124 (1896) — M 28, 823 (1907) — Anschütz, Ann 353, 162 (1907)

⁴⁾ Liebermann, B 10 1038 (1877)

⁵⁾ Auwers, Traun und Welde, B 32, 3320 (1899) — Wallach, Ann 336, 16 (1904) — Diels und Stephan, B 40, 4339 (1907)

⁶⁾ Wallach, Ann 350, 146 (1906)

Zeigt die Substanz beim Schmelzpunkt charakteristische Erscheinungen, Farbenänderungen, Sintern usw., so untersucht man auch die beiden Proben am selben Thermometer in gleichen Capillaren nebeneinander (Siehe auch S 87ff)

VII Umscheiden

Willstatter und Hocheder verstehen¹⁾ unter „Umscheiden“ das Auflösen und Wiederabscheiden eines Stoffes aus der Lösung in nicht krystallisiertem Zustande

Man geht hierzu wie beim Umkrystallisieren vor, ermangelt aber meist der Kontrolle der zunehmenden Reinheit durch die Schmelzpunktsbestimmung

Es ist daher beim fraktionierten Umscheiden ein steter analytischer Vergleich der Fraktionen geboten

Diese Reinigungsoperation ist auch oftmals bei flüssigen Stoffen anwendbar

So reinigten Willstatter und Hocheder²⁾ das Phytol durch Lösen in Holzgeist und Filtrieren von der kleinen Menge ausgeschiedener Öltropfen. Nach dem Abdampfen des Methylalkohols im Vakuum wurde diese Reinigung mit geringeren Mengen des Lösungsmittels noch viermal wiederholt

Dritter Abschnitt

Sublimieren.

Die einfachste Methode des Sublimierens, zwischen zwei durch ein Filtrierpapier getrennten Uhrglasern, die vorsichtig im Luftbade erhitzt werden, stammt von Kolbe³⁾

Statt des oberen Uhrglases nimmt man zweckmäßiger einen Trichter, oder man verwendet einen Erlenmeyer-Kolben, ein Becherglas, in dem ein Dreifuß aus Glas steht, welcher die trennende Papierscheibe trägt⁴⁾ und durch das man einen Kohlendioxidstrom schickt, eine Retorte⁵⁾, oder einfacher eine Verbrennungsrohre usw.

Apparate mit Wasserkühlung haben Landolt⁶⁾, Bruhl⁷⁾, Hertkorn⁸⁾ u. a. angegeben, sie alle erfüllen nur in seltenen Fällen in befriedigender Weise ihren Zweck

¹⁾ Ann **354**, 221 (1907) — Siehe auch S 11

²⁾ Ann **354**, 245, 246 (1907)

³⁾ Handw-Buch Suppl 425 — Gorup Besanez, Ann **95**, 206 (1855) — Schützenborger, *Traité de chimie générale* I, 44 (1880)

⁴⁾ Baeyer, Ann **202**, 164 (1880)

⁵⁾ Liebig, Ann **101**, 49 (1857)

⁶⁾ B **18**, 57 (1885)

⁷⁾ B **22**, 248 (1889)

⁸⁾ Ch Ztg **16**, 795 (1892)

Weit besser sind Apparate, welche im Arbeiten im Vakuum gestatten. Von Wichtigkeit ist dabei die Einhaltung einer möglichst niedrigen Temperatur. Volhard¹⁾ erhitzt die Substanz zwischen Asbestropfen in einer Verhüttungsrohre, die von einer Seite mit der Pumpe in Verbindung steht, während von der anderen Seite getrocknete Luft eintritt, deren Menge durch einen Quetschhahn reguliert wird. Die Rohre befindet sich zum Teile in einem Lufttrocknenkasten.

Der oben reproduzierte praktische Apparat von Arcetowski²⁾, dessen Zusammenstellung sich aus den Figuren ergibt, gestattet so-

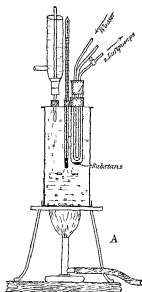


Fig 6

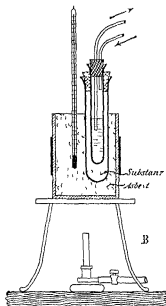


Fig 7

wohl mit Flüssigkeitsbadern (Fig 6), als auch für höhere Temperaturen im Luftbade zu arbeiten (Fig 7). Er ist ebenso wie der Volhard'sche nur für die Verarbeitung geringer Substanzmengen gut geeignet.

Ein anderer Apparat ist von Riiber³⁾ angegeben worden. Der eigentliche, ganz aus Glas gefertigte Sublimationsapparat (Fig 8) besteht aus einem vertikalen Glaszylinder A, welcher mit der Pumpe in Verbindung gebracht wird und unten mittels eines angeschliffenen Topfchens C verschlossen werden kann. Behufs Sublimation füllt man die Substanz in C, legt auf ein paar vorstehende Glaszapfen

¹⁾ Volhard, Ann 261, 380 (1891) — Siehe auch Schwoizon, Z ang 20, 109 (1907)

²⁾ Z anorg 12, 225 (1896)

³⁾ B 33, 1655 (1900)

ein paar Scheiben Filterpapier, oder ein Uhrglas, verschließt den Zylinder und erhitzt entweder in zwei eisernen Schalen (Fig 8) oder im Lothar Meyerschen Luftbade (Fig 9), nachdem man mit der Pumpe verbunden hat

Steigt man allmählich die Hitze, so entwickeln sich bei einer bestimmten Temperatur Dämpfe, die sich in A verdichten. Nunmehr vermeidet man eine weitere Temperatursteigerung.

Ein Kunstgriff, der darin besteht, daß der Schliff des Topfchens an den Zylinder nicht ganz dicht gemacht ist, befördert die Sublimation, indem durch den Schliff eine kleine Menge heißer, stark verdünnter Luft dauernd über die Substanz gesaugt wird, sich mit

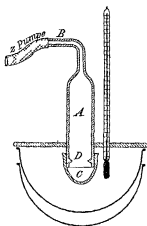


Fig 8

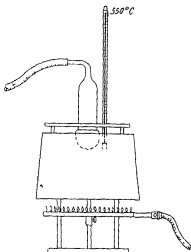


Fig 9

den Dämpfen derselben sättigt und die Substanz wieder in den kalteren Teilen des Apparates abgibt, wodurch die Sublimation auch ermöglicht wird, wenn die Spannung der Dämpfe des benutzten Stoffes weit unter dem angewandten Drucke liegt

Der Riibeische Apparat hat sich in vielen Fällen gut bewährt. So gelingt¹⁾ nicht nur mit Leichtigkeit die Sublimation solcher Substanzen, die, wie Indigo²⁾, Monobrom- und Dibromchinizarin bei dem gewöhnlichen Sublimationsverfahren sich nur schwer und unter großen Substanzverlusten sublimieren lassen, sondern auch die Trennung zweier Substanzen von verschiedener Flüchtigkeit, indem man die Temperatur so wählt, daß schon die eine, dagegen noch nicht die andere sublimiert, was sich in dem Glasapparate sehr gut sehen läßt. Ferner läßt sich die Sublimationstemperatur gut ermitteln

¹⁾ Liebeimann und Riiber, B 33, 1658 (1900)

²⁾ Sommaruga, Ann 195, 305 (1879)

Bei geeigneter Anordnung kann man nicht allein die Farbe der Dämpfe, sondern auch spektroskopisch deren Absorption untersuchen.

Man kann auch durch Wagen des ganzen Apparates und des unteren Topfchens vor und nach der Sublimation die weggeführten flüchtigen Produkte, den unsublimierten Rückstand und die sublimierte Menge bestimmen.

Der Apparat hat sich auch zum Trocknen und zum Bestimmen von Krystallisations-Wasser, -Alkohol, -Benzol, Schwefelkohlenstoff und Brom gut bewährt. Sollte die oxydierende Wirkung des Luftstromes die Anwendung eines indifferenten Gases wünschenswert machen, so läßt sich das durch eine kleine Änderung leicht erreichen.

Der am meisten benutzte Sublimationsapparat hat einen inneren Durchmesser von 25 mm, wiegt ca. 80 g und genügt für 1–4 g Substanz, mit einem größeren Apparat von ca. 60 mm Weite wurden 13 g Indigo in drei Stunden sublimiert.

Um zu verhindern, daß das Topfchen C nach dem Erhitzen an A haften bleibt, wird der Glasschliff mit ein wenig Graphitpulver eingerieben ¹⁾

Vielleicht noch zweckmäßiger ist ein von R. Kempf angegebener Apparat, der in Fig. 10 abgebildet ist.

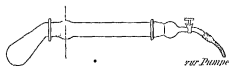


Fig. 10

Der ganz aus Glas gefoigtte Apparat besteht aus drei Teilen, die durch zwei gut schließende Glasschliffe miteinander verbunden sind, nämlich einem bunförmigen, schrag nach unten gerichteten Gefaße zur Beschickung mit dem Sublimationsgut, einem weiten horizontalen Rohre zur Aufnahme des Sublimats und einer abschließenden Haube mit Hahnrohr.

Zum Gebrauche wird der Apparat bis zur punktierten Linie (vgl. die Figur) in die seitliche Öffnung eines Luftbades gesetzt und das letztere nach dem Evakuieren des Apparates erhitzt. Der bunförmige Teil des Apparates kann auch zugleich als Reaktionsraum bei chemischen Prozessen dienen, bei denen aus schwer flüchtigen Ausgangsstoffen ein leicht sublimierendes Reaktionsprodukt entsteht, z. B. bei der Darstellung mancher Säureanhydride durch Erhitzen der zugehörigen Säuren mit Phosphorpentoxyd ²⁾

¹⁾ Der Apparat ist von den Firmen Max Stuhl, Berlin, Philippsta. 22 und E. Gerhardt, Bonn, das Lothar Meyersche Luftbad von C. Buhler, Tübingen, zu beziehen.

²⁾ B. 39, 3722 (1906) — Ch. Ztg. 30, 1230 (1906) — Kristeller, Diss. Berlin, 32 (1906) — Decker und Feiler, B. 41, 3003 Ann. (1908)

Sublimieren im Einschmelzrohre Tollens, B 15, 1830 (1882)

Sublimieren im Vakuum des Kathodenlichtes Krafft und Dyes, B 28, 2583 (1895), B 29, 1316, 2240 (1896)

Vierter Abschnitt

Ausschütteln und Extrahieren.

1 Ausschütteln

Der Teilungskoeffizient ist von dem relativen Volum der Flüssigkeiten unabhängig, dagegen von Temperatur und Konzentration abhängig

In Bezug auf die Varnerung der Temperatur ist nun aus mancherlei Gründen, unter denen Feuergefährlichkeit der meisten leicht verdampfenden Extraktionsmittel, Dampfspannung und niedriger Siedepunkt erwähnt seien, im allgemeinen kein großer Spielraum gewährt, man schüttelt daher, im Scheidetrichter, oder in Flaschen auf der Schüttelmaschine, gewöhnlich bei Zimmertemperatur aus

An Stelle des Ausschüttelns warmer Lösungen kann man in geeigneten Apparaten eine Extraktion ausführen, wie weiter unten besprochen wird

Schüttelvorrichtungen für Thermostaten sind übrigens S 124f beschrieben Über ein Schüttelgefäß mit Innenkühlung (Erwärmung) und Gasableitung siehe auch Kempf, Ch Ztg 30, 475 (1906)

Wenn man also im allgemeinen den Temperaturfaktor nicht berücksichtigen kann, so wird man dagegen dem Berthelotschen Gesetz dadurch Rechnung tragen, daß man nicht einmal mit viel Lösungsmittel, sondern oftens mit kleineren Mengen desselben ausschüttelt

Man trachtet auch den Teilungskoeffizienten dadurch zu verändern, daß man in dem zu extrahierenden Medium (wohl fast immer Wasser) geeignete Stoffe auflöst, welche „aussalzend“ wirken (Siehe S 26)

Im Laboratorium dienen als geeignete Aussalzungsmittel namentlich Kochsalz und Ammoniumsulfat In der Technik werden außerdem noch verschiedene andere Mittel, wie Chlorcalcium oder Magnesiumsulfat¹⁾ empfohlen

Bilden die beiden Flüssigkeiten nach dem Schütteln eine Emulsion, so hilft oftmals Zusatz von Wasser oder dem Extraktionsmittel zur Vergrößerung der Unterschiede im spez Gewicht, und erleichtert die Schichtenbildung Manchmal empfiehlt sich auch der Zusatz kleiner Mengen eines dritten Stoffes, welcher die Oberflächenspannung ändert, so von Alkohol oder Glycerin zu Ather, oder von

¹⁾ Z B D R P 28064 (1884)

Ather¹⁾ zu Kohlenwasserstoffen, oder von Kochsalz, Chlorkalium oder Ammoniumsulfat zur wässrigen Schicht²⁾

Fein verteilte Niederschläge oder hautartige Abscheidungen, die oftmals störend wirken, entfernt man, indem man die Emulsion durch ein Tuch filtriert³⁾

Hat man eine geeignete Zentrifuge zur Verfügung, so wird man sich ihrer auch in verzweifelten Fällen mit Erfolg bedienen können

Manche Lösungen können nicht direkt extrahiert werden, z. B. Milch oder Harn, weil das Extraktionsmittel zur Fällung kolloidaler Stoffe und damit zu kaum überwindbaren Emulsionen Veranlassung gibt. Solche Flüssigkeiten müssen entweder zuerst mit koagulierenden Stoffen behandelt und filtriert oder eingedampft und wieder (eventuell nach vorhergehender Behandlung mit Alkohol) gelöst werden⁴⁾

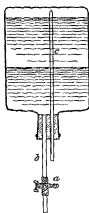


Fig. 11

Große Flüssigkeitsmengen schüttelt man nach Holde⁵⁾ in einer Flasche mit doppelt gebohrem Stopfen. Das mit der Mündung abschneidende Ablaßrohr b ist mit einem Quetschhahn a oder einem Glashahn verschließbar, das zweite Rohr c, welches zur Luftzuführung dient, ist an seiner Spitze eng ausgezogen (Fig. 11)

Es wird natürlich während des Schüttelns ebenfalls verschlossen gehalten

Die Anwendungsweise des Apparates ist ohne weiteres aus der Zeichnung verständlich

Hat man kleine Flüssigkeitsmengen zu extrahieren, so benutzt man zweckmäßig nach Doht⁶⁾ eine Eprouvette, die ungefähr in halber Höhe einen seitlichen Ansatz besitzt. Letztere

Öffnung wird verschlossen, bis fast zur Höhe des Ansatzrohres die auszuschüttelnde Flüssigkeit und darüber das Extraktionsmittel gefüllt, und nach dem Schütteln das letztere durch die seitliche Öffnung entleert (Fig. 12)

Was nun die in Betracht kommenden Lösungsmittel anbelangt, so werden meist Ather, Benzol, Chloroform, etwas seltener Essigester⁷⁾ und Tetrachlorkohlenstoff oder Schwefelkohlenstoff verwendet

¹⁾ Kramel und Spilkei, B 24, 2788 (1891)

²⁾ Schroder, Z phys 3, 325 (1889) — B 28, 740 (1896) — Schulze und Likiernik, Z phys 15, 147 (1895) — Neurath, M 27, 1152 (1906)

³⁾ Eine sehr interessante Diskussion und mancherlei Angaben von Spencer Pickering über Emulsionen finden sich Proc 23, 256 (1907) — Pickering, Soc 91, 2001 (1907)

⁴⁾ Ausführlicheres hierüber z. B. Lassar-Cohn, Praxis der Hamnanalyse 3. Aufl. L. Voß, Hamburg 1905

⁵⁾ Z anal 34, 54 (1895)

⁶⁾ Ch Ztg 29, 309 (1905)

⁷⁾ Z B Schultze, Ann 359, 113 (1908)

Von den Alkoholen kommt fast nur der Amylalkohol¹⁾, resp das unter diesem Namen figurierende Gemenge in Betracht

Für spezielle Fälle werden aber noch ganz andere Lösungsmittel herangezogen, wie z. B. Phenol²⁾. Auch Methylformiat³⁾ hat schon gute Dienste geleistet, ebenso Pyridin⁴⁾

Die zu verwendenden Extraktionsmittel müssen sorgfältig von Verunreinigungen befreit sein, welche auf leicht veränderliche Substanzen wirken oder das extrahierte Produkt verschmieren konnten. Namentlich gilt das Gesagte vom Äther und vom Amylalkohol, von denen der erstere oftmals oxydierende Bestandteile, der letztere Basen enthält.

Um die ausgeschüttelte Substanz aus der Lösung zu isolieren, dampft man letztere, eventuell nach vorhergehendem Trocknen, ab, oder schüttelt sie selbst wieder aus.

So kann man Basen, die man einer wässrigen Lösung entzogen hat, mit Säuren, saure Lösungen mit verdünnten Laugen behandeln usw.



Fig. 12

Wie weitvolle Dienste dabei ein fraktioniertes Ausschütteln z. B. mit Säuren von verschiedener Stärke, zur Trennung von Gemischen leisten kann, haben die klassischen Studien von Willstätter⁵⁾ in der Chlorophyllreihe gezeigt.

Auch bei der Aufarbeitung der natürlich vorkommenden Harze wird vielfach von der Methode des fraktionierten Ausschüttelns Gebrauch gemacht⁶⁾.

Manche Phenole lassen sich aus alkalischer Lösung mit Äther ausschütteln und gehen dabei zum Teil als Phenolate in Lösung⁷⁾.

In ähnlicher Weise lassen sich Pyridinbasen aus saurer Lösung extrahieren.

Aber auch die Salze wirklicher Carbonsäuren werden unter Umständen auf diese Art zum großen Teile zerlegt.

So berichten Barth und Schmidt⁸⁾, daß sich einer Lösung von protokatechusaurem Barium durch Äther freie Protokatechusaure entziehen lasse. Diese Tatsache wurde als möglicherweise durch Bildung basischer Salze verursacht, erklärt.

Später fanden Barth und Schreder⁹⁾, daß das in Wasser gelöste Natriumsalz der Meta- und der Para-Diphenylcarbonsäure

¹⁾ Über Äthylalkohol als Extraktionsmittel: Lassar-Cohn Z. physiol. 19, 564 (1901) — B. 27, 1340 (1904) — Kiliani B. 41, 2950 (1908).

²⁾ Bernthsen, Ann. 251, 5 (1880) — Hirsch, B. 23, 3705 (1890) — D. R. P. 58001 (1891).

³⁾ Hans Meyer, B. 37, 3591 (1904).

⁴⁾ Cremer, Zeitschr. Biol. 35, 124 (1898).

⁵⁾ Ann. 350, 1 (1906).

⁶⁾ Tschüch, Die Harze (1900).

⁷⁾ Jahns, B. 15, 816 (1882) — Klages, B. 32, 1517 (1899) — Stoermer und Kippe, B. 36, 2994 (1903), B. 39, 3167 (1906).

⁸⁾ Sitzber. d. Wiener Ak. d. Wiss. 1879, 640.

⁹⁾ M. 3, 813 (1882).

beim oftmaligen Ausschütteln mit Äther 25 % der Säure abgab. Die Autoren vermuten, daß das Salz sich in der wässrigen Lösung zum Teile dissoziiert habe, daß der Äther dann die geringe Menge freier Säure aufnehme, weil sie darin leichter löslich ist als in Wasser, daß dann wieder geringe Dissoziation eintrete usw., bis endlich die Menge des gebildeten Äthers die Dissoziation nahezu zum Stillstande bringt, resp. die frei werdende Säure sofort wieder bindet, so daß der Äther nichts mehr aufnehmen kann. Wenn wir an Stelle des Wortes „Dissoziation“ „Hydrolyse“ setzen, so erhalten wir wohl ein richtiges Bild von dem Vorgange, denn die Diphenylcarbonsäuren sind sehr schwach und kristallisieren z. B. unverändert aus Ammoniaklösung aus.

Über analoge Vorgänge beim Entfärben mit Tierkohle siehe S. 6

2 Extraktionsapparate.

Bequemer als das Ausschütteln, und oftmals dadurch besonders vorteilhaft, weil man bei höheren Temperaturen arbeiten kann, sind die in großer Zahl beschriebenen Extraktionsapparate. Man kann dabei verschiedene Typen unterscheiden, je nachdem der Apparat bestimmt ist, feste oder flüssige Stoffe zu extrahieren.

Zur Extraktion fester Körper

wird meist der mannigfach modifizierte Apparat von Soxhlet¹⁾ verwendet, der den Vorteil hat, die zu extrahierende Substanz ziemlich lange mit größeren Mengen des Lösungsmittels in Berührung zu lassen, aber eigentlich nur kalte Extraktion ermöglicht.

Etwas besser ist in letzterer Beziehung der von Haak²⁾ angegebene Apparat, und noch viel einfacher und zweckmäßiger, folgendes von Warren³⁾ angegebene Verfahren (Fig. 13).

In einem Kolben mit recht breitem Halse wird in der durch die Figur skizzierten Weise ein unten hakenförmig gekrümmter und beiderseits offener Zylinder gehängt, oder einfach gestellt, der in seinem Innern eine oben mit etwas Watte verschlossene Soxhlet-Hülse mit der zu extrahierenden Substanz trägt. Man füllt Lösungsmittel durch den angesetzten Kühler in den Kolben und kocht auf dem Wasserbade. Das im Kühler kondensierte Lösungsmittel tropft in den Zylinder, der bis zur Höhe der außerhalb befindlichen Flüssigkeit gefüllt bleibt, und die Extraktion findet beim Siedepunkte des Lösungsmittels statt.

Bei der Fettextraktion mit Tetrachlorkohlenstoff bildet der Feuchtigkeitsgehalt der Materialien eine nicht zu vernachlässigende

¹⁾ Eine einfache Vorrichtung zur Extraktion mit Lösungsmitteln von inkonstantem Siedepunkte beschreibt Warner, Ch. Ztg. 32, 608 (1908).

²⁾ Wien, IX, Mariannengasse.

³⁾ Ch. News 93, 228 (1906). — Einen ganz ähnlichen Apparat beschreiben Jackson und Zanetti, Am. 38, 461 (1907). — Siehe auch Landsiedl, Ch. Ztg. 26, 274 (1902).

Fehlerquelle, da gleichzeitig mit dem kondensierten Chlorkohlenstoff auch Wassertropfen auf das Extraktionsgut fallen, dasselbe benetzen und dadurch eine vollständige Extraktion erschweren. Die Ein-



Fig. 13

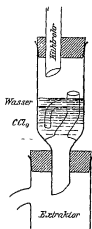


Fig. 14

schaltung des aus der Figur 14 ohne weiteres verständlichen Wasserfangers zwischen Kühler und Extraktor vermag diesen Fehler zu beseitigen¹⁾ Dieser Kunstgriff wird sich auch sonst oftmals bewahren.

Extrahiert man mit Flüssigkeiten, die Korke angreifen, so überzieht man letztere nach Schulz²⁾ mit dünner Bleifolie oder Stanniol.

Extraktion von Flüssigkeiten

Man hat hier Apparate für die Extraktion mittels Flüssigkeiten, die spez. leichter sind als Wasser (Äther, Benzol, Essigester) und solche, die spez. schwerer sind (Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff usw.) zu unterscheiden.

Von den zahlreichen hierfür vorgeschlagenen, seien nur zwei bewährte Formen beschrieben.

A. Extraktionsapparat für spezifisch leichte Flüssigkeiten von Zelmanowitz³⁾

Dieser sehr empfehlenswerte Apparat, bei dem als Heizquelle am besten ein elektrisches Bad dient, wird folgendermaßen betrieben: Zuerst gießt man in das Gefäß G durch die kleine Öffnung L die zu extrahierende Flüssigkeit F und schichtet über sie Äther (S) bis

¹⁾ Vollrath, Ch. Ztg. **31**, 398 (1907).

²⁾ Z. physiol. **25**, 20 (1898) — Siehe Staněk, Ch. Ztg. **30**, 347 (1906) — Kolbe, Ch. Ztg. **32**, 421 (1908).

³⁾ Bioch. **1**, 252 (1906).

nicht ganz zur Höhe von F, dann wird L durch einen Kork geschlossen. Nun wird das Kolbchen D, das mit der großen Flasche F durch t in Verbindung steht, erhitzt, die dadurch erzeugten Atherdämpfe steigen in das Atherdampfleitungsrohr Ae hinauf in den Kühler K, werden hier kondensiert und fallen in flüssiger Form in den Verteiler V. Von hier aus wird der Äther durch t Rohren, die am unteren Ende zu einer kleinen mit mehreren Löchern versehenen Kugel auslaufen, in die wässrige Flüssigkeit F geleitet, nimmt hier die zu extrahierende Substanz auf und mischt sich mit der über der Flüssigkeit stehenden Ätherschicht S, welche durch den fortwährend nachstromenden Äther vermehrt wird und den seitlichen Tubus T

als Überlauf benutzend durch t ins Kolbchen D fließen muß. Auf diese Weise arbeitet die Vorrichtung völlig selbsttätig.

Nach dem Ablassen der ausgeätherten Flüssigkeit schließt man bei E, entfernt den in der kleinen Öffnung L am oberen Teil des tubulierten Gefäßes befindlichen Kork und gießt durch diese Öffnung mittels eines kleinen Trichters Wasser hinein. Dasselbe fließt aus dem seitlichen Rohr wieder ab. Auf diese Weise wird die Flasche für eine neue Extraktion gebrauchsfähig gemacht. Man kann auch einen an die Wasserleitung angeschlossenen kleinen Schlauch in die Öffnung einführen und so die Flasche reinigen. Der andere Vorteil, der durch den am Boden des Gefäßes angebrachten Tubus

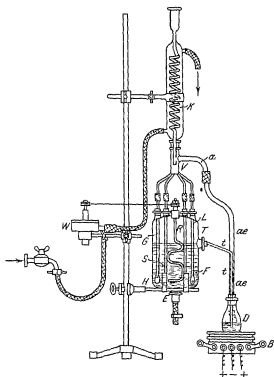


Fig. 15

geboten wird, ist folgender: Es ist eine nur zu bekannte Tatsache, daß stark eingeeengte Flüssigkeiten, z. B. besonders Han usw., sehr zur Bildung von Emulsionen neigen. In diesem Falle ist es zweckmäßig, in folgender Weise zu verfahren. Man lasse die zu extrahierende wässrige Flüssigkeit F bis zu der unteren Emulsionsschicht durch den Tubus ablaufen. Dann stelle man den im Gefäß G angebrachten Schlangen- oder Wittschen Rubrer R so ein,

daß eine Wundung resp die Locher desselben knapp die obere Fläche der Emulsionsschicht berühren und lasse ihn nun ziemlich stark arbeiten. Nach kurzer Zeit schon wird man beobachten können, daß die Emulsion mehr und mehr verschwindet. Nun gieße man durch L mit dem kleinen Trichter die kurz vorher abgelassene Flüssigkeit wieder in die Flasche zurück und fahre mit der Extraktion fort. Sollte nach einmaligem Ablassen der wasserigen Flüssigkeit und Auffüllen derselben nach kurzer Zeit die Emulsion sich wieder zeigen, so verfähre man in derselben Weise noch einmal, achte aber bei Einstellen des Rührers darauf, daß dieser zuerst nicht die unteren Schichten der Flüssigkeit, sondern mehr die oberen berührt. Auf keinen Fall ist es notwendig, neuen Äther zu verwenden.

Der schon erwähnte Rührer R, der von der Wasserturbine W angetrieben wird, dient noch einem weiteren Zwecke, einer Beschleunigung der Extraktion. Mittels dieser Rührvorrichtung wird nämlich die wasserige Flüssigkeit in ständiger Bewegung gehalten, wodurch der durch die 4 Rohren gedruckte Äther immer wieder mit neuen Flüssigkeitsteilen in Berührung gebracht wird.

B. Extraktionsapparat für spezifisch schwere Flüssigkeiten von Stephani und Böcker.¹⁾

Durch den Einfülltrichter H (Fig 16) wird bei geschlossenem Hahn g bis zum Niveau a das Extraktionsmittel eingefüllt und darüber bis b die zu extrahierende Lösung geschichtet. Das Siedegefäß D wird mit dem Extraktionsmittel ungefähr bis zur Höhe s gefüllt. Wird nun zum Sieden erhitzt, so gehen die Dämpfe durch F—F₂ in den Kühler S, wo sie kondensiert werden, und gelangen durch den Verteiler V in die zu extrahierende Lösung.

Durch Regulierung des Hahnes g wird eine kontinuierliche Extraktion erzielt. In den engen Hals von A stopft man etwas Glaswolle, die eventuell entstehende Emulsionen sofort beseitigt.

Die Kühlschlange G kann mit kaltem oder warmem Wasser beschickt werden.

Wird der Apparat zur Extraktion fester Substanzen benutzt, so wird die Kühlschlange G entfernt und der betreffende Körper bis b geschichtet und darauf, um eine gleichmäßige Verteilung des Lösungsmittels zu erzielen, einige Lagen Filterpapier ausgebreitet. Hierbei ist das Einsetzen der Glaswolle in den engen Hals von

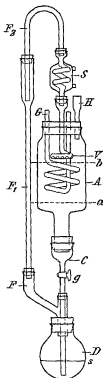


Fig 16

¹⁾ B 85, 2698 (1902) — Zu beziehen von C. Desaga, Heidelberg

A unerläßlich, um das Mitreißen fester Partikelchen zu verhindern. Es steht nun frei, die Extraktion so vorzunehmen, daß die Substanz vollständig im Extraktionsmittel schwimmt oder daß dieses dieselbe nur durchrieselt.

Im ersten Falle ist der Hahn so zu stellen, daß, nachdem die Substanz vollständig benetzt ist, sich wieder die Mengen der zu- und ablaufenden Flüssigkeit gleich bleiben, oder man läßt im zweiten Falle den Hahn g ganz geöffnet ¹⁾

Tritt der Fall ein, daß schwer siedende und sich leicht verdichtende Mittel zur Extraktion angewendet werden sollen, so kann über F_1 ein Kühlermantel geschoben werden, durch den dann zwecks Erwärmung Wasserdämpfe geleitet werden.

Die einzelnen Dichtungen sind durch guten Kork hergestellt, damit sie einestheils, wenn sie unbrauchbar geworden sind, leicht ersetzt werden können, andererseits aber auch bequem die Erneuerung schadhafte gewordener Glasteile gestatten. Die Verwendung von Schliffverschlüssen statt der Korko ist selbstverständlich auch möglich.

Ein weiterer Vorteil des Apparates ist der, daß er jederzeit erlaubt, das Extraktionsmittel vollständig abzulassen und neues zuzufügen, ohne die zu extrahierende Substanz daraus zu entfernen.

Fünfter Abschnitt

Fraktionierte Destillation.²⁾

1 Allgemeines

Die Konstanz des Siedepunktes ist das häufigst verwendete Kriterium für die Reinheit von Flüssigkeiten.

Es kann zwar auch vorkommen, daß Gemische zweier Flüssigkeiten konstant sieden — dies ist der Fall, wenn zufällig die Tensionen der beiden Substanzen in einem der Konzentration der Lösung (als solche kann man ja die Mischung auffassen) gerade entsprechenden Verhältnisse stehen, allein durch geeignete Behandlung

¹⁾ Sollen Extraktionsmittel angewendet werden, die Kork angreifen, so kann dadurch eine Abänderung getroffen werden, daß statt des Hahnrohres einfach ein Durchlaßhahn (eventuell mit oben angeblasener Kugel) in den engen Hals von A eingesetzt wird, und zwar so, daß das in das Gefäß hineinragende Ende mit seiner Mündung ca 1 cm über dem Kork steht. Kleine Mengen Quecksilber oder sonst einer passenden Substanz schützen dann diesen vor der Berührung mit dem Extraktionsmittel.

²⁾ Literatur: Mejer, Wildermann, B 23, 1254, 1408 (1890) — Kahlbaum, Siedetemperaturen und Druck, Leipzig (1885) — Neunst und Hesse, Siede- und Schmelzpunkte, Braunschweig (1893) — Anschütz und Reitter, Die Destillation unter vermindertem Druck im Laboratorium 2 Aufl. Bonn (1896) — Sydney Young, Fractional Distillation, London 1903.

vor der Destillation¹⁾ wird sich der eine Bestandteil (in der Regel wohl Wasser, höchstens noch Alkohol) entfernen lassen, so daß Irrtum, wie derjenige von Church und Owen²⁾, welche im Teerole eine bei 92—93° konstant siedende Substanz, das Cespitin gefunden zu haben glaubten, nicht mehr vorzukommen brauchen.

Nach den Untersuchungen von H. Goldschmidt und Constan³⁾ ist bekanntlich das Cespitin ein „Hydrat“ des Pyridins von der Formel $C_6H_5N + 3H_2O$, das durch Trocknen mit Atzkali vollkommen zerlegt werden kann.



Fig. 17

Kahlbaumsches Siederohr

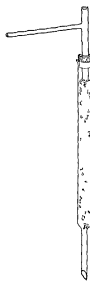


Fig. 18

Fraktionieraufsatz von Hempel

Ein anderes konstant siedendes Flüssigkeitspaar — Tetrachlorkohlenstoff und Methylalkohol — hat S. Young aufgefunden⁴⁾.

Unter den zahlreichen Fraktionieraufsätzen, welche zur Ermöglichung einer feineren Trennung im Gebrauche sind, ist das von Kahlbaum⁵⁾ angegebene „Normalsiederohr“ für Substanzen, die unter 150° siedend, entschieden das zweckmäßigste. Seine Konstruktion ist aus der Fig. 17 ersichtlich.

¹⁾ So kann man Alkohol aus Äther entfernen, indem man je einen Liter des letzteren mit 50 g Kolophonum destilliert. Guignas, Journ. Pharm. Chim. **24**, 204 (1906).

²⁾ Phil. Mag. (4) **20**, 110 (1868). — Fittzsche, Jb. (1868) 402.

³⁾ B. **16**, 2977 (1883).

⁴⁾ Soc. **83**, 77 (1904).

⁵⁾ B. **20**, 71 (1896).

Vielfach ist auch der Hempelsche¹⁾ Aufsatz in Gebrauch (Fig 18), der aus einer mit Glasperlen gefüllten Rohre besteht. Vielleicht wäre es zweckmäßig, die beiden Apparate zu kombinieren und in die Kahlbaumsche Rohre Glasperlen einzufüllen²⁾.)

Andere mehr oder weniger komplizierte Siedeaufsätze stammen von Wurtz, Ann 93, 108 (1855), Linnemann Ann 160, 195 (1871), Glinsky, Ann 175, 381 (1875), Le Bel und Henninger, Wurtz, Dict d. Ch. Suppl. 5, 664, Winssinger, B 16, 2642 (1883), Claudon, Bull. (2) 42, 613 (1884), Hantzsch, Ann 249, 57 (1888), Hempel, Ch. Ztg 12, 371 (1888), De Koninck, Z. ang. 6, 229 (1893), Eckenberg, Ch. Ztg 18, 958 (1894), Ganz, Ch. Revue Nr 31, 3 (1901), Hirschel, Ost. Ch. Ztg Nr 21, 517 (1902), Angelucci, L'industria chimica 6, 291 (1904), Houben, Ch. Ztg 28, 525 (1904), Vigieux, Ch. Ztg 28, 686 (1904), Schlemmer, Ch. Ztg 31, 692 (1907)

2 Fraktionierte Destillation unter vermindertem Drucke³⁾

Hoher siedende Substanzen, oder solche, die bei Atmosphärendruck nicht unzersetzt sieden, werden unter Benutzung eines partiellen Vakuums, wie dasselbe durch die gewöhnlichen Wasserstrahlpumpen erzielt wird (bis zu 10 mm), destilliert.

Um dabei ein Stoßen (Siedeverzug) zu vermeiden muß man unbedingt Siedeerleichterungen anwenden. So verwendet Maikownikow (Russ 19, 520 (1887) einseitig zugeschmolzene Capillarrohren, Anderlini (Gazz 24, 1, 1894) stellt ein Bündel solcher Rohren im Fraktionierkolben aufrecht, bedeckt es mit einem Pfropfen Glaswolle und führt durch den Stopfen des Destillierkolbens einen starken Platindraht ein, der seinerseits wieder die Glaswolle festhält. Derartige Einrichtungen sollen ein Überschaudern der Flüssigkeit gut verhindern.

Am einfachsten wird jedoch ein regelmäßiges Sieden der unter vermindertem Drucke zu destillierenden Flüssigkeit dadurch erreicht, daß man die Destillation in einem schwachen, aber stetigen Gasstrom vornimmt. In den meisten Fällen bedient man sich eines Luftstromes, der für wasserempfindliche Substanzen getrocknet wird. Gegenüber der Bequemlichkeit und Sicherheit, welche ein Gasstrom bietet, kommen andere Mittel nicht in Betracht. (Anschutz.)

Der Erfinder dieser Methode ist Dittmar⁴⁾, die Verwendung des in die Flüssigkeit eintauchenden Capillarrohrens ist zuerst in einer Arbeit von Kekulé und Franchimont⁵⁾ beschrieben, doch scheint dieser Kunstgriff auch gleichzeitig von Wurtz aufgefunden

¹⁾ Z. anal. 20, 503 (1891)

²⁾ Cf. Hirschel, a. a. O.

³⁾ Anschutz und Reitter: Die Destillation unter vermindertem Druck im Laboratorium 2 Aufl. Bonn (1895)

⁴⁾ Sitzber. der niederrhein. Gesellsch. f. Natur- und Heilkunde (1899) 125 — Thorne, B. 9 1868 (1876)

⁵⁾ B. 5 908 (1872), vgl. auch Pollogio, Z. anal. 6, 396 (1897)

worden zu sein¹⁾ Für das Laboratorium allgemein anwendbar haben sich namentlich die Versuchsanordnungen von Anschütz, Claisen und Kahlbaum erwiesen

Was zunächst den zu verwendenden Druck anbelangt, so trachtet man im allgemeinen bei dem erreichbaren Druckminimum (bei Wasserstrahlpumpen 10—15 mm) zu destillieren²⁾ Bei Substanzen indes, welche bei niedrigen Temperaturen so große Tension besitzen, daß eine vollständige Kondensation der Dämpfe nur schwer erreichbar ist (Paraldehyd) muß man den von der Pumpe gelieferten Zug dadurch verringern, daß man außer durch die Capillare noch durch eine andere Öffnung des Apparates Luft saugt

Druckregulatoren haben namentlich Krafft³⁾, Michael⁴⁾, Claisen⁵⁾, Evans und Anschütz⁶⁾, Lothar Meyer⁷⁾, Godefroy⁸⁾, Moschner⁹⁾, W H Perkin¹⁰⁾, Bunte¹¹⁾, Staedel und Hahn¹²⁾, Schumann¹³⁾, Rutten¹⁴⁾, Holtermann¹⁵⁾ und Moye¹⁶⁾ angegeben

Am einfachsten verfährt man entweder nach Anschütz, indem man zwischen Pumpe und Manometer ein T-Rohr einschaltet, wobei dann eine in eine feine Öffnung endigende Rohre ein starkwandiger Gummischlauch gezogen wird, der sich mit zwei Schraubenschnellschließhähnen schließen läßt, oder man benutzt den von Krafft

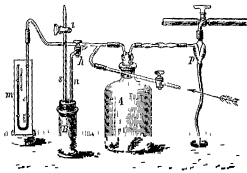


Fig 19

angegebenen kompendiosen Apparat (Fig 19), welcher eine bis auf 0.1—0.5 mm genaue Regulierung des Druckes gestattet

¹⁾ Henninger und Le Bel, Artikel Destillation in Wurtz Dict d Ch Suppl 5, 667 (1882)

²⁾ Dadurch wird der Siedepunkt um ca 90—110° herabgesetzt

³⁾ B 15, 1003 (1882) — B 27, 820 (1894)

⁴⁾ J pr (2) 47, 199 (1893)

⁵⁾ Anschütz, Dest 2 Aufl S 20 (1895)

⁶⁾ Ann 253, 98 (1889)

⁷⁾ B 5, 804 (1872)

⁸⁾ Ch Ztg 8, 492 (1884)

⁹⁾ Ch Ztg 12, 1243 (1888)

¹⁰⁾ Soc 53, 689 (1888)

¹¹⁾ Ann 168, 130 (1873)

¹²⁾ Ann 195, 218 (1882)

¹³⁾ Wied 12, 44 (1881)

¹⁴⁾ Chemisch Weekblad 1, 635 (1904)

¹⁵⁾ Ch Ztg 82, 8 (1908)

¹⁶⁾ Ch Ztg 82, 103 (1908)

Zwischen Destillationsapparat und Wasserluftpumpe p ist eine starkwandige, nicht zu kleine Flasche A als Vakuumreservoir eingeschaltet, welche durch das mit dem Glashahn h versehene Rohr n mit dem kleinen Zylinder B in Verbindung steht. Durch eine zweite Bohrung des in B eingesetzten Kautschukpfropfens geht das durch den Hahn i verschließbare Glasrohr s hindurch, welches in einer feinen Spitze endet. Ferner steht A in der durch die Figur angedeuteten Weise mit dem Manometer in Verbindung. Zur genauen Druckeinstellung wird das System um einige Zentimeter mehr als nötig evakuiert. Hierauf öffnet man den Hahn h vollständig und den Hahn i so weit, daß ein langsamer Gastrom eindringt, wodurch das Quecksilber stetig fällt und unter den gewollten Stand zu sinken droht. Ehe dies jedoch geschieht, schließt man den Hahn i so viel als nötig ist, um das Sinken der Quecksilbersäule immer langsamer werden zu lassen und schließlich genau beim gewünschten Punkte zu sistieren.



Fig. 20

Einen Präzisionshahn für derartige Zwecke, bestehend aus einem Haupthahn mit parallel geschaltetem Hahn von geringerem Durchlasse, erzeugt die Werkstätte für Forschungsgeräte G m b H, Freiburg i. Br.¹⁾ (Fig. 20).

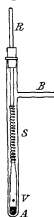


Fig. 21

Bei der Anwendung läßt man den Hahn mit geringerem Durchlasse zunächst geschlossen und stellt den Haupthahn annähernd auf eine etwas geringere als die geforderte Menge ein. Dann gibt man mit Hilfe des kleinen Hahnes soviel Durchlaßquerschnitt zusätzlich frei, daß die gewünschte Einstellung erreicht wird. Der kleine Hahn besitzt eine Einkerbung an beiden Enden der Kukenbohrung zur weiteren Erhöhung der Präzision. Die Einstellungsgenauigkeit dieses „Differentialhahnes“ ist bis zum maximalen Durchlaßquerschnitt des Haupthahnes bei jeder beliebigen wirksamen Öffnung die gleiche und eine weit höhere als bei gewöhnlichen Hähnen.

Der von Kahlbaum²⁾ verwendete Regulator besteht einfach aus einer halb mit Wasser gefüllten Waschflasche. Das in das Wasser eintauchende Rohr ist unten spitz ausgezogen, so daß die Anzahl der eintretenden Luftblasen leicht deutlich gemacht wird. Die Regelung geschieht zwischen Waschflasche und Pumpe mittels eines Glashahnes.

¹⁾ Ch. Ztg. 32, 100 (1908).

²⁾ Siedetemperatur und Druck S. 55.

Einen selbsttätigen Vakuum-Regulator hat Andrews¹⁾ angegeben (Fig 21). Derselbe besteht aus einer mit dem seitlichen Ansatzstück B versehenen Glasrohre und hat an seinem unteren Ende A eine kleine, durch einen abgerundeten Kautschukstopfen verschließbare Öffnung. Dieser Stopfen ist an dem kurzen Glasrohr V befestigt, das seitwärts mit einer Öffnung versehen und oben offen ist, und bildet so ein Ventil, das mittels einer Feder S, die durch den verstellbaren Stab R gehalten wird, nach unten gedrückt wird. Bei seitliche Ansatz B führt zur Luftpumpe. Tritt diese nun in Tätigkeit, so nimmt der Druck des Ventils ab, bis der Punkt erreicht ist, wo infolge des Außendrucks das Ventil gehoben und in-

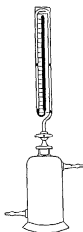


Fig 22

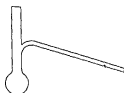


Fig 23

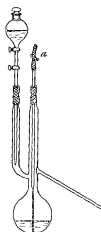


Fig 24

folge des Eintritts von Luft der ursprüngliche Druck im Innern wieder hergestellt und das Ventil geschlossen wird. Durch Verstellen von R kann der Feder jede gewünschte Spannung gegeben werden, so daß zur Öffnung des Ventils eben eine größere Luftleere erforderlich wird.

Als Manometer dient mit Vorteil die Claisensche Anordnung (Fig 22). Bei derselben²⁾ ist das (abgekürzte) Manometer durch Schliff mit einer zweihalsigen Flasche verbunden, welche die sonst zwischen Manometer und Pumpe eingeschaltete Sicherheitsflasche ersetzt, der Pumpenschlauch wird natürlich an das niedriger gelegene Seitenrohr angesetzt, so daß bei zurücksteigendem Wasser letzteres von selbst wieder zurückgesaugt wird. Die dickwandigen Seitenrohren gestatten ein bequemes An- und Ablegen der Schläuche.

¹⁾ Ch. News 96, 76 (1907) — Der Apparat ist durch J. J. Griffin and Sons, London, zu beziehen.

²⁾ Anschütz, Destill. S. 23.

Ferner kann die Flasche leicht gereinigt werden, und das Manometer selbst wird durch übergerissene flüchtige Produkte nicht verschmiert

Über andere zweckmäßige Manometer siehe Kolbe, Ch Ztg 13, 389 (1889), Krafft und Noidlinger, B 22, 820 (1889) — Siehe auch S 60 und 62

Fraktionierkolben Dieselben dürfen nicht zu dünnwandig sein und müssen aus gut gekühltem Glase bestehen, eine praktische Form (nach Emery) zeigt die Fig 23 Hat man größere Flussigkeitsmengen zu destillieren, so verwendet man nach Biedt einen

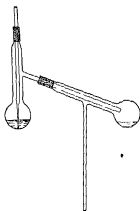


Fig 25



Fig 26

mit zwei Regulierhähnen versehenen Scheidetrichter und einen Kolben mit zwei Halsen (Fig 24) Man braucht dann zum Nachfüllen die Destillation nicht zu unterbrechen

Anschutz hat Destillationskolben angegeben, welche eine eingeschmolzene Capillare besitzen, praktischer ist es indessen, die letztere durch den Hals des Kolbens zu führen, eventuell auch nach Anschutz (Fig 25) die Capillare mittels eines übergeschobenen Gummischlauches in den verjüngten Kolbenhals einzuführen, was den Vorteil hat, daß sich die Capillare dadurch leichter verschieben läßt, und für den Fall des Abbrechens bequem wieder an die tiefste Stelle des Kolbens dirigiert werden kann

Man regelt die Schnelligkeit des Gasdurchtrittes vermittels aufgesetzten Schlauchstückes und Quetschhahns (a, Fig 24) und verwendet notigenfalls zur Abhaltung von Feuchtigkeit, Kohlensäure usw ein entsprechend gefülltes Absorptionsrohr

Auch kann man, wie dies Kahlbaum (Fig 27), Michael¹⁾, Lederer²⁾ und Glaisen³⁾ empfehlen, die Capillare durch eine zweite Öffnung des Kolbens eintreten lassen, in die andere Öffnung wird das Thermometer gesteckt, falls man es nicht vorzieht, nach Anschluß des letzteren in das Innere der zur Capillare ausgezogenen Glasrohre zu bringen (Fig 26)

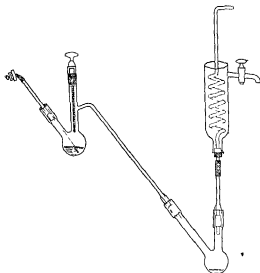


Fig 27 Destillationsapparat nach Kahlbaum

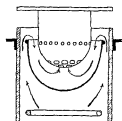


Fig 28

Destillationen im luftverdünnten Raume müssen unbedingt unter Benutzung von Bädern ausgeführt werden

Für Temperaturen bis ca 80° werden Wasserbäder, bis 200° Öl- oder Paraffinbäder, für noch höhere Temperaturen Graphit-, Metall- oder Luftbäder benutzt

Ein zweckmäßiges, von Bredt angegebenes Luftbad beschreibt Anschütz⁴⁾ Dasselbe ist bei über 150° liegenden Destillationstemperaturen sehr verwerthbar

Die Form dieses Luftbades zeigt Fig 28 In dem äußeren beiderseits offenen Zylinder ist ein etwas engerer, unten halbkugelig geschlossener Zylinder durch einige Nieten festgehalten In diesen wird das innerste unten durchlochte Gefäß, welches als eigentliches Bad dient, eingesetzt Der seitliche Rand dieses innersten Zylinders dient gleichzeitig als Deckel des äußeren Mantels Bei dieser Anordnung wird die Destillation gewissermaßen in einem dreifachen

¹⁾ J. pr. (2) 47, 197 (1893)

²⁾ Ch. Ztg. 19, 751 (1895)

³⁾ Ann. 277, 178 (1893)

⁴⁾ Destillation, 2. Aufl., S. 24 (1895)

Luftbade vorgenommen und so eine gleichmäßige Erwärmung des Siedegefäßes bewirkt. Das Bad ist aus Kupferblech, der mittlere Einsatz, welcher mit der Flamme in Berührung kommt, aus Eisenblech gefertigt, der äußere Zylinder zur Vermeidung der Abkühlung mit einem Asbestmantel bekleidet.

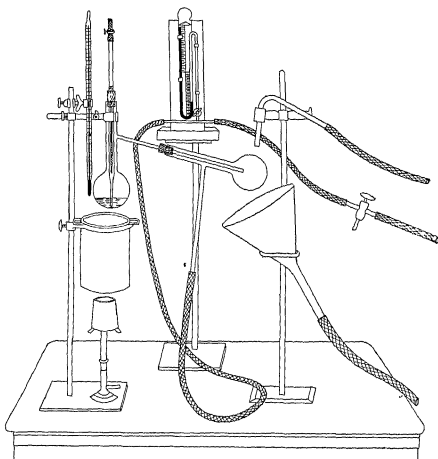


Fig. 20 Vakuumdestillation nach Anschütz

Während der Destillation werden alle Bäder durch eine in geeigneter Weise ausgeschnittene Glas- oder Asbestplatte bedeckt gehalten.

Über Bruhl's Luftbad, eine halbkugelförmige Metallschale, über welche ein Trichter aus Asbestpappe gestulpt wird, s. B 21, 3342 (1888).

Die Temperatur des Bades ist stets zu notieren und möglichst niedriger (10–30° über der Innentemperatur) zu halten. Wenn man

Metallbader benutzt, hat man das Destillierkolbchen vorher außen stark anzurußen

Kühler zu verwenden ist nur bei (im Vakuum) unter 130° siedenden Flüssigkeiten angebracht, im allgemeinen genügt indessen auch hier die Anwendung eines Ansatzrohres und Kühlung der Vorlage (Fig 27, 29). Hat man es mit leicht erstarrenden Substanzen zu tun, so wählt man den Ansatz recht weit und benutzt für jede Fraktion neue Rohre, die daher am besten nach Emery¹⁾ angeschliffen werden. Solche Fraktionierkolben sind nicht nur bei hoch schmelzenden Substanzen, sondern auch bei Flüssigkeiten zu empfehlen, wenn es sich um das Aufsammeln kleiner Mengen handelt (Fig 30).

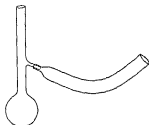


Fig 30

Kolben mit Ansatz n. Emery

Über das Destillieren zahlflussiger Substanzen siehe auch Rupe und Friesel, B 38, 111 Anm (1905)

Ist die zu destillierende Substanz leicht zersetzlich, so verwendet man einen Anschutzschen Kolben²⁾, der in Figur 31 wiedergegebenen Form

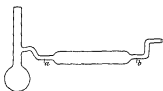


Fig 31

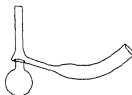


Fig 32

Nach der Destillation wird die Vorlage bei a und b abgeschmolzen. Für sehr hoch siedende Substanzen empfiehlt Anschutz noch eine andere Form des Kolbens (Fig 32).

Der Kolbenhals ist hier nach unten erweitert und in der Weise über die Destillierblase gestulpt, daß im Innern des Gefäßes eine Rinne entsteht. Die bereits im Kolbenhals wieder verdichteten Dämpfe laufen in dieser nach der Vorlage ab, ohne in den Destillierkolben zurückzuffießen.

Die Vorlagen

Es ist eine große Anzahl von Vorlagen angegeben worden, welche es gestatten sollen, mehrere Fraktionen des Destillates aufzufangen, ohne eine zeitweise Unterbrechung der Destillation oder eine Druckschwankung zu bedingen.

¹⁾ B 24, 596 (1891)

²⁾ Destillation usw S 43

Für die Verarbeitung größerer Substanzmengen ist der Apparat von Bruhl¹⁾ recht geeignet, dessen Konstruktion aus der Fig 33 ersichtlich ist.

Das Prinzip dieses Apparates, durch Drehen mehrere Vorlagen der Reihe nach unter das Abflußrohr zu bringen, stammt von Konowalow²⁾. Ähnliche Apparate haben Gorboff und Keßler³⁾, Pauly⁴⁾, H. Wislicenus⁵⁾, Schulz⁶⁾, Biltz⁷⁾, Billeter⁸⁾, Raikow⁹⁾, Gautier¹⁰⁾, Kahlbaum¹¹⁾, Anderlini¹²⁾, Bertrand¹³⁾, Alber¹⁴⁾, Ubbelohde¹⁵⁾, Delépine¹⁶⁾ und andere¹⁷⁾ angegeben.

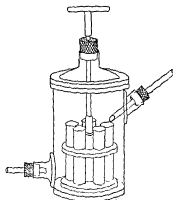


Fig 33

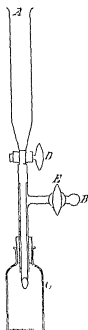


Fig 34

Skraup¹⁸⁾ hat eine außerordentlich zweckmäßige Modifikation des S 62 erwähnten Thorneschen Vakuumvorstoßes angegeben.

¹⁾ B 21, 3339 (1888)

²⁾ Anschütz, Destillation, 538 — Konowalow, B 18, 1535 (1884) — Bevan, Z anal 19, 188 (1880)

³⁾ B 18, 1363 (1885)

⁴⁾ Ch Ztg 27, 729 (1903)

⁵⁾ B 23, 3203 (1890)

⁶⁾ B 23, 3568 (1890)

⁷⁾ Ch Ztg 19, 304 (1895)

⁸⁾ Bull soc sc nat Neuchâtel 16, 13 Feb (1888)

⁹⁾ Ch Ztg 12, 694 (1888)

¹⁰⁾ Bull (B) 1, 675 (1889)

¹¹⁾ B 28, 393 (1895)

¹²⁾ Bull (B) 12, 1057 (1894)

¹³⁾ Bull (B) 29, 778 (1903)

¹⁴⁾ Ch Ztg 28, 819 (1904)

¹⁵⁾ Z ang 19, 757 (1906)

¹⁶⁾ Bull (4) 3, 411 (1908)

¹⁷⁾ Siehe Seite 57, 58, 61

¹⁸⁾ M 28, 1162 (1902) — Ähnliche Apparate L Meyer, B 20, 1833 (1887) — Ledebur, Ch Ztg 19, 751 (1895) — Foggetti, Ch Ztg 24, 374 (1900) — Kolbe, Ch Ztg 32, 487 (1908)

Die Anordnung des Apparates ist aus Fig 34 ersichtlich

Das Ende A kommt mit dem Destillationskolben in Verbindung, B mit der Wasserstrahlpumpe. An C werden mittels Gummistopfel die Vorlagen angesetzt. Soll die Vorlage gewechselt werden, so wird der Hahn D, welcher nur eine, aber sehr weite Bohrung hat, um 90° gedreht, sodann durch Drehen des Dreiweghahnes E um 90° Luft in die Vorlage gelassen, die Vorlage abgenommen und durch eine neue ersetzt. Letzteres wird sehr erleichtert, wenn man den am Ende des Vorstoßes hangenden Tropfen an die innere Glaswand der neuen Vorlage fließen läßt und dann erst auf den Kautschukstopfel aufdreht. Sodann wird E in die alte Lage gebracht und,

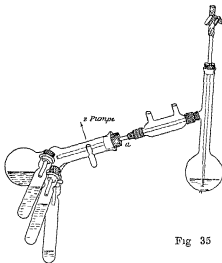


Fig 35

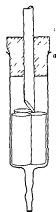


Fig 36

wenn das Manometer wieder den früheren Stand eingenommen hat, der Hahn D geöffnet. Das Destillat, welches sich inzwischen in dem Raume AD angesammelt hat, fließt dann leicht in die vor gelegte Flasche über.

Einfacher und daher im allgemeinen zweckmäßiger sind die Vorlagen von Bredt¹⁾ (Fig 35) und Buistyn²⁾ (Fig 36), letzterer Apparat dient namentlich zur Destillation kleiner Substanzmengen.

Bei diesen Apparaten wird der Wechsel der Vorlage durch Drehen des Stopfens a (bzw. des denselben durchsetzenden Rohres) bewirkt. Man macht den Stopfen innen durch Einstreuen von etwas Federweiß oder Schmier mit Glycerin oder Phosphorsaure glatt.

Destilliert man hoher schmelzende Stoffe unter vermindertem Druck in Emeys Sabelkolben, so hat man verschiedene Schwierigkeiten, die recht lastig werden können, zu überwinden. So ist z. B.

¹⁾ Anschütz, Destillation S 39

²⁾ Ost Ch Ztg (1901) S 563

das Wechseln der Vorlage nur durch Unterbrechung des Vakuums möglich, oft kommt es auch vor, daß die Anschlußstelle zerspringt.

Diesen Uebelständen geht man aus dem Wege, wenn man im Bruhlischen Apparate destilliert, nur muß man dafür Sorge tragen, daß das Absteigrohr des Fraktionierkolbens mit einer Heizvorrichtung umgeben wird. Haehn¹⁾ führt in den seitlichen Tubus des Rezipienten einen Kühler ein und verbindet denselben mittels dickwandigen Gummischlauches mit dem kurzen, ca 1 cm langen Absteigrohr eines Fraktionierkolbens (Fig 37). Durch angeheiztes Paraffinöl kann der Kühler, der hier als „Warmer“ dient, auf den Schmelzpunkt der zu destillierenden Substanz erhitzt werden.

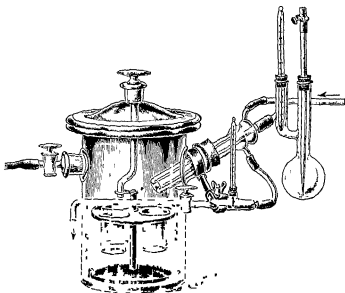


Fig 37

Man wählt zweckmäßig ein weites Absteigrohr am Fraktionierkolben, damit man den Kühler zum Teil in das Rohr hineinstecken kann, wodurch die nicht erwärmte Stelle zwischen Kolben und Kühler recht klein wird.

Das Paraffinöl wird in einem Metallgefäß erwärmt und durch den Kühler geheizt. Nachdem es den Apparat verlassen hat, fließt es durch ein mit einem Thermometer versehene T-Rohr.

Bei der Destillation öffnet man zunächst den Glashahn am T-Rohr und läßt kaltes Paraffinöl durchlaufen. Dann erhitzt man das Reservoir, und wenn das Thermometer im Paraffin den Schmelzpunkt der Substanz anzeigt, kann die eigentliche Destillation beginnen.

¹⁾ Z ang 19, 1669 (1906) — Zu beziehen von F. Hugelshoff, Leipzig

Ist die Temperatur der Heizflüssigkeit nicht genügend hoch, so entstehen am Ende des Kühlers stalagmitenähnliche Gebilde

Bei längerem Gebrauche wird der Gummistopfen im Tubus weich, weshalb der Kühler etwas in den Rezipienten hineingesogen wird. Um dies zu verhindern, bringt man zweckmäßig zwischen Gummistopfen und Glaswulst einen durchbohrten Korkstopfen. Die einzelnen Glasteile des Paraffinhebers werden durch kurze Druckschläuche verbunden.

Man kann mit der Temperatur der Heizflüssigkeit weit über 100° hinausgehen. Zimtsäure, z. B., die bei 133° schmilzt, wurde ohne Schwierigkeit destilliert.

Anfangs überhitze man die Substanz ein wenig, damit sich die ersten Dämpfe nicht an der Verbindungsstelle zwischen Kolben und Kühler verdichten. Die Siedetemperatur liest man an einem langen Thermometer ab, da sich ein kurzes im Dampfe beschlägt.

Stoffe, die leicht sublimieren, setzen sich in der Vorlage in schonen Krystallen ab, weshalb die Sublimation solcher hoher schmelzender Substanzen auch sehr gut in diesem Apparate vorgenommen werden kann.

Einen ähnlichen Apparat nach C. Desaga beschreibt Kraft, B 40, 4780 (1907).

3 Destillation im Vakuum des Kathodenlichts

Nach Kraft und Weilandt¹⁾ kann man die Siedetemperaturen schwer flüchtiger Körper unter Anwendung eines weit unter 1 mm liegenden Vakuums²⁾ noch um ein bedeutendes ($80-100^{\circ}$) weiter herabsetzen, als dies unter Benutzung des Wasserstrahlpumpenvakuums (10–15 mm) möglich ist.

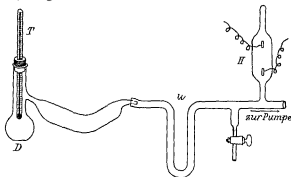


Fig 38

Das Arbeiten im „Vakuum des Kathodenlichts“ gestaltet sich folgendermaßen (Fig 38)

¹⁾ B 29, 1316 (1896) — B 37, 562 (1904)

²⁾ Etwa ein Millionstel Atmosphärendruck

Als Druckmesser bzw. als Indikator für die Erreichung eines genügenden Vakuums dient eine Hittorfsche Röhre, die bereits bei Anwendung eines Bunsenelementes und eines ganz kleinen Ruhmkorffschen Funkeninduktors Licht gibt. Sobald sich das apfelgrüne Kathodenlicht an den Glaswänden zeigt, ist die genügende Verdünnung eingetreten. Eine solche Röhre kann man sich aus zylindrischen 6 cm langen und 2 cm weiten Glasröhren, in die man in Scheibchen endigende Platinelektroden in einer Distanz von 3 cm einschmilzt, herstellen.

Der Destillierkolben D faßt 15 cm. Das Thermometer T wird so eingesetzt, daß es sich 2—3 cm über der siedenden Flüssigkeit befindet, wobei über der Quecksilberkugel bis zum Abflußrohr eine Dampfsäule von 25—30 mm ist und die Dämpfe noch weitere 35 bis 40 mm hoch steigen. Nimmt man den Kolbenhals entsprechend länger, so wird der Kautschukstopfen sehr geschont.

Der Destillationskolben steht durch Schliff oder Kautschukschlauch mit dem U-Rohre U, welches einesteiis mit der Baboschen Pumpe, andererseits mit der Hittorfschen Röhre kommuniziert und endlich mit einem gut eingeschliffenen Glashahn in Verbindung.

Die Vorlage wird mit nassem Filterpapier und Eisstücken bedeckt.

Für die Bestimmung werden jedesmal 3—4 g Substanz verwendet und der Versuch abgebrochen, sobald sich noch etwa 1 g Substanz im Kolben befindet.

Bei Eiskühlung der Vorlage kommen für Substanzen, die im Vakuum bei 100° und darüber siedend, keine den Gang des Versuches störenden Dampfmengen in die direkt vermittleis eines Glasrohres angeschlossene und kontinuierlich arbeitende Quecksilberpumpe. Wo Luft und Gase fehlen, ist offenbar die Bildung von schwer kondensierbaren Blasen und Nebeln nicht möglich. Zudem wendet man den Kunstgriff an, von Anfang an eine kleine Substanzmenge in die Vorlage zu bringen und womöglich in dünner Schicht an deren Wandung eistarren zu lassen. Eine solche Schicht ubt augenscheinlich auf geringe Dampfspuren, namentlich zu Anfang des Versuches, eine größere Anziehung aus, als die nackten Glaswände. Zum Anheizen dient zweckmäßig ein Bad aus Woodschei Legierung.

Zum Dichten und Schmieren von Glashähnen wird eine Mischung aus zwei Teilen geschmolzenem weißen Wachs und einem Teil Adeps lanae für Temperaturen über 15° empfohlen, für niedrigere Temperaturen wird entsprechend weniger Wachs genommen.

Für Destillationen unter stark vermindertem Drucke hat auch Kahlbaum¹⁾ Apparate angegeben.

4 Vakuumdestillation nach E. Fischer und Harries.²⁾

Die Vakuumdestillation nach Krafft und Weilandt (S. 59) ist recht brauchbar, wenn es sich um die Destillation von reinen Sub-

¹⁾ B. 28, 392 (1895) — Z. anorg. 29, 182 (1902)

²⁾ B. 35, 2153 (1902) — S. a. D'Aisonvalu Boudas, C. r. 143, 567 (1906)

stanzen handelt, deren Tension bei der Temperatur der gewöhnlichen Kühlvorrichtungen genügend klein ist. Das Verfahren läßt aber im Stich, wenn Gase oder leicht flüchtige Flüssigkeiten zugegen sind oder während der Operation entstehen¹⁾, es wird auch schon unbequem, wenn etwas größere Mengen unzersetzt siedender Substanzen fraktioniert werden sollen, weil die hierbei gebrauchlichen Vorlagen nicht absolut luftdicht schließbar sind oder weil ihre Auswechslung das Eindringen von Luft mit sich bringt. In derartigen Fällen wirkt die Quecksilberluftpumpe viel zu langsam.

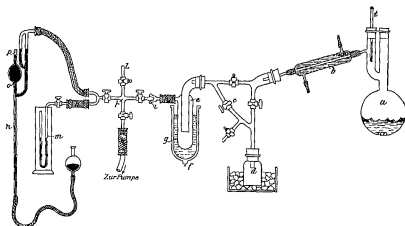


Fig. 39

Diese Schwierigkeiten werden nach Fischer und Harries beseitigt

1. Durch die Anwendung einer sehr stark wirkenden mechanischen Luftpumpe, die einen Apparat von mehreren Litern Inhalt im Laufe von 10 Minuten bis auf etwa 0,15 mm Druck entleert,

2. durch Kühlung einer Vorlage mittels flüssiger Luft, wodurch alle Dämpfe und auch die meisten Gase (wie Ammoniak, Kohlendioxyd, Äthylen) kondensiert werden.

Als Luftpumpe dient die englische „Geryk“-Vakuumpumpe (Patent Fleuß, Typ C). Sie ist zweistufig und die Kolben gehen in Öl, welches eine sehr geringe Tension hat. Zum Antriebe braucht sie einen Motor (am bequemsten Elektromotor) von ca. $\frac{1}{2}$ PS.

Die Verbindung mit den Apparaten geschieht durch ein Bleirohr, das in eine Schlauchspitze mündet.

Das Siedegefäß *a* (Fig. 39) steht bei Substanzen, die gegen Überhitzung empfindlich sind, in einem Ölbad, dessen Temperatur

¹⁾ Darüber entfernt entstehendes Kohlendioxyd durch Absorption in einem mit Natriumkalk und Calciumchlorid beschickten durch eine Kältemischung stark abgekühlten U-förmigen Rohre B 85, 2414 (1902)

gemessen wird. Die Dämpfe entweichen durch das mit Glasperlen gefüllte, mit Thermometer versehene seitliche Ansatzrohr. Das Rohr wird zum Schutze gegen Abkühlung mit Watte oder Asbestwolle umgeben.

Bei der außerordentlichen Verdünnung der Dämpfe sind die Angaben des Thermometers nicht so zuverlässig, wie bei gewöhnlicher Destillation, die Einstellung ist natürlich bei tunlichst flotter Destillation am scharfsten. Die Badtemperatur soll 15—40° über der Destillationstemperatur liegen.

Der Kühler b wird bei hochsiedenden Substanzen mit gewöhnlichem Wasser und bei niedrig siedenden mit einer stark gekühlten Chlorcalciumlösung gefüllt. Der mit 4 Glashähnen versehene, von Thorne¹⁾ angegebene Vorstoß c gestattet jederzeit die Auswechslung der Vorlage d ohne Aufhebung des Vakuums. Die Vorlage e, deren Zuführung wegen der Gefahr der Verstopfung sehr weit ist, dient zur Kondensation aller leichtflüchtigen Dämpfe und Gase und steht in einem Dewarschen Gefaß f, das mit flüssiger Luft g gefüllt ist.

Bei starker Gasentwicklung empfiehlt es sich, noch eine zweite derartige Vorlage einzuschalten.

Der Glasapparat k hat vier Hähne und bildet die Verbindung der Destillationsgefäße mit der Pumpe und mit den Druckmeßapparaten m und n. Durch den vierten Hahn l kann man Luft in das System einlassen, m ist ein gewöhnliches Quecksilbermanometer.

Für die Messung von Drucken unter 1 mm dient ein Volumometer nach MacLeod und Kahlbaum²⁾. Die Kugel o faßt ungefähr 55 ccm und das Rohr p hat 8 mm im Lichten.

Die Verbindungen h bestehen aus starken Gummischläuchen (4 mm Öffnung, 10 mm Wandstärke), welche an die Glasrohre mit starkem Kupferdraht angepreßt sind.

Bei i befindet sich wegen der bequemen Loslösung ein Glasschliff. Alle anderen Verschlüsse sind mit Gummipfropfen hergestellt. Um eine möglichst vollkommene Dichtung zu erzielen, werden dieselben nach der Zusammenstellung des Apparates an der Berührungsstelle von Stopfen und Glas mit einer konzentrierten Gummilösung, wie man sie zur Dichtung der Fahrradreifen benutzt, befeuchtet, oder man benutzt die Krafftische Mischung³⁾.

Das so erzielbare Vakuum entspricht 0,15 bis 0,2 mm Quecksilber.

Um den Siedeverzug aufzuheben, empfiehlt es sich, in das Siedegefäß 2—3 linsengroße Stückchen von Ziegelstein oder gebranntem Ton einzubringen. Übrigens ist die Gefahr des Stoßens bei dem gleichmäßigen Drucke, der im Apparate herrscht, gering.

¹⁾ B 16, 1327 (1883)

²⁾ Ein anderes Manometer empfiehlt Ubbelohde, Z ang 19, 756 (1906) — 20, 321 (1907)

³⁾ Siehe auch S 60

Bei festen Substanzen ist die Anwendung eines Wasserkühlers unnötig, man verwendet dann die in Fig 30—32 (Seite 55) reproduzierten Vorlagen

Das Verfahren bewahrte sich speziell zur Fraktionierung von Estern der Aminosäuren behufs Trennung der komplizierten Gemische, welche bei der Hydrolyse der Proteinstoffe entstehen. Hier trat der Vorteil der starken Siedepunktserniedrigung besonders zutage, weil die hoher siedenden Ester bei längerer Dauer der Destillation unter einem Drucke von 8—10 mm schon merkliche Zersetzung erleiden — Die Operation läßt sich bequem mit Mengen von $\frac{1}{2}$ Liter Flüssigkeit ausführen. An Stelle von flüssiger Luft kann im Notfall auch ein Gemisch von festem Kohlendioxyd und Äther als Kühlmittel Verwendung finden.¹⁾

Erdmann²⁾ erzeugt ein bis unter 0,1 mm liegendes Vakuum, indem er das System mit reinem Kohlendioxyd füllt, und dieses dann durch flüssige Luft kondensiert.

Dieses Verfahren hat später auch Krafft³⁾ akzeptiert.

Bloch und Hohn beschreiben eine praktische Anordnung, welche es gestattet, während der Destillation Rückstände aus dem Kolben herauszusaugen und große Substanzmengen in kontinuierlichem Betriebe zu verarbeiten. B 41, 1978 (1908)

5 Vakuumdestillation nach Bedford⁴⁾

Der Apparat entspricht im großen Ganzen dem von E Erdmann beschriebenen, nur sind an denselben zwei wesentliche Verbesserungen angebracht (Fig 40). Zwischen Wasserstrahlpumpe und Mac Leodschem Manometer wird ein Quecksilberventil⁵⁾ wie es Krafft⁶⁾ anwendet, eingeschaltet. Sodann dient das mit Kokosnußkohle⁶⁾ gefüllte Rohr B dazu, die letzten Spuren von Gasen durch Adsorption⁷⁾ zu entfernen. Gummiverbindungen werden vollständig vermieden und überall Glas direkt mit Glas verbunden. Es sind also am Apparate, wie aus der Skizze nahe zu ersehen ist, folgende durch Glasrohren vereinigte Teile zu unterscheiden.

¹⁾ Die Pumpe Typ C kostet ohne Motor ungefähr 900 Mk. Sie kann nebst Elektromotor von der Firma Siemens & Halske, Glühlampenwerk, Charlottenburg, bezogen werden. Die Glasteile des Apparates nebst den Gummiverbindungen und Verschlüssen liefert der Glasblaser R. Burger, Berlin N., Chausseestraße 2e.

²⁾ B 86, 3456 (1903) — Z ang 17, 620 (1904) — B 39, 192 (1908) — Tafel B 39, 3026 (1908)

³⁾ B 87, 562 (1904) — Wittenstein, Diss. Heidelberg 1903

⁴⁾ Diss. Halle 1906

⁵⁾ B 87, 95 (1904)

⁶⁾ Siehe Anm. 2, S. 65

⁷⁾ Dewar, Ann. chim. phys. (8) 8, 5 (1904), — C r 139, 261 (1904) — Blythwood u. Allen, Phil. Mag. 10, 497 (1905) — Dewar, Ch. News 97, 4, 16 (1908) — Dieses Adsorptionsrohr hat Bedford schon vor der Veröffentlichung von Wohl und Losanitsch, B 38, 4149 (1905), regelmäßig zur Destillation im hohen Vakuum angewendet, vgl. E. Erdmann, B 39, 192 (1908)

1 Destillierkolben K, der mit einem seitlichen Einfüllrohr S, eventuell auch mit angeschmolzenem Fraktionieraufsatz F (nach Lebel und Henninger) versehen ist. Das kurze Thermometer T wird an einem Platindraht aufgehängt und dieser oben eingeschmolzen.

2 Vorlage V, bei deren Herausnahme die Verbindungsstellen an den punktierten Stellen p_1 und p_2 durchschnitten werden. Das Capillarrohr k dient zur Entleerung der Vorlage, das Ansatzrohr d zum Hineinblasen beim Zusammenschmelzen.

3 Gefäß A von etwa 150 cm Inhalt, durch flüssige Luft kühlbar. Es steht durch Hahn h_1 mit einem Kohlendioxydentwickler in Verbindung.

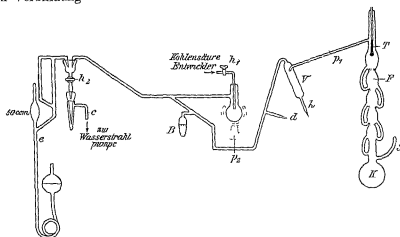


Fig. 40

4 Gefäß B, ein 8 cm langer, 2,5 cm weiter Zylinder, der mit Holzkohle in kleinen Stücken gefüllt ist und ebenso wie A durch flüssige Luft gekühlt werden kann. Die Holzkohle wird durch starkes Ausgluhen von Kokosnußschale in einem bedeckten Porzellantiegel gewonnen¹⁾

5 Ein Manometer nach MacLeod, welches mit Quecksilberventil c versehen ist, letzteres steht in Verbindung mit einer Wasserstrahlpumpe und ist durch Hahn h_2 abzuschließen.

Die Destillation wird folgendermaßen ausgeführt. Die zu destillierende Substanz wird nebst ein paar Stückchen Bimsstein durch das Seitenrohr S in den Kolben K hineingebracht. S wird dann zugeschmolzen, die Vorlage V bei offenem Röhrchen d zuerst an Stelle p_2 , dann an p_1 eingefügt, zuletzt auch d mit der Stichflamme einer kleinen Gebläselampe verschlossen.

Nun wird Hahn h_1 geschlossen, h_2 geöffnet und der ganze Apparat mittels der Wasserstrahlpumpe evakuiert. Nachdem h_2 dann ge-

¹⁾ Siehe Ann. 2, S. 65

geschlossen ist, wird h_1 vorsichtig geöffnet und dem in einem Kipp-schen Apparat entwickelten, durch konz. Schwefelsäure getrockneten Kohlendioxyd Eintritt gestattet. Dieselbe Operation des Auspumpens und Füllens mit Kohlendioxyd wird ein- bis zweimal wiederholt, schließlich wird mit der Wasserstrahlpumpe so weit als möglich evakuiert und bei geschlossenen Hähnen Gefäß A allmählich mit flüssiger Luft gekühlt. Der Druck beträgt jetzt ca. $\frac{1}{2}$ mm.

Nunmehr wird die Kohle in B ebenfalls mit flüssiger Luft abgekühlt. Die letzten Reste der Gase werden durch die Kohle absorbiert und der Druck beträgt nach 2 bis 3 Minuten weniger als $\frac{1}{1000}$ mm.

Nach beendeter Destillation werden die Gefäße mit flüssiger Luft entfernt und durch h_1 wird Kohlendioxyd eingelassen. Dann wird das an der Vorlage V befindliche Capillarrohr geöffnet und das Destillat mittels Kohlendioxyds herausgedrückt.

6 Verfahren von Wohl und Losanitsch.

Auch Wohl und Losanitsch¹⁾ verwerten die adsorbierende Kraft mit flüssiger Luft gekühlter Blutkohle.

Am einfachsten läßt sich die Benutzung des Verfahrens gestalten, wenn man auf genaue Messung des Vakuums nach MacLeod verzichtet. Es bedarf dann nur der Einschaltung eines T-Stückes in die zu evakuierende Apparatur. An dieses T-Stück wird mittels Gummischlauchs eine Vorlage und daran wiederum mit Gummischlauch das Adsorptionsgefäß mit 20—30 g Blutkohle angeschlossen, beide sind mit flüssiger Luft zu kühlen. Das letztere Gefäß kann dabei in einfachster Form aus einem größeren Reagenzglas mit seitlichem Ansatz bestehen, am besten oben verengt, das nach Einführung der Kohle verschmolzen oder durch einen weichen Gummistopfen geschlossen wird.

Wenn mit der Erzeugung des Vakuums die genaue Messung desselben verbunden werden soll, benutzt man folgenden Apparat (Fig. 41).

Der Adsorber A, der mit 24—30 g Blutkohle beschickt wird, ist mit dem MacLeodschen Vakuummesser M, von dessen zweckmäßigster Form noch weiter unten die Rede sein wird, und der Wasserstrahlpumpe, sowie mit der Kondensationsvorlage V durch Schliffe verbunden, an die mit flüssiger Luft zu kühlende Vorlage V sind die Gefäße angeschlossen, welche evakuiert werden sollen. Durch die Hähne w und e kann in die Apparatur Luft hineingelassen werden. Zur Herstellung des Vakuums wird der Apparat mit dem angeschlossenen Gefäße vorsichtig²⁾ durch die Wasserstrahlpumpe auf

¹⁾ B 38, 4149 (1905) — Einen ganz ähnlichen Apparat beschreibt Mol, Rec 26, 404 (1907) — Thèse, Leide, Adriani 1907.

²⁾ Sonst wird die Tierkohle zu stark aufgewirbelt. — Nach Baerwald ist übrigens ein Zerklüften der Kohle (er empfiehlt namentlich Kokos- und Lindenkohle) unnötig. Ann Phys (4) 23, 84 (1907).

ca 20 mm vorgepumpt, der Hahn w geschlossen und durch allmähliches Heben des Dewar-Zylinders D_1 der Adsorber in die flüssige Luft hineingetaucht. Die Adsorption geht rasch vor sich.

Am besten ist es, erst den Adsorber vorzupumpen, den Hahn a zu schließen und, während die angeschlossenen Gefäße vorgepumpt werden, den Adsorber in die flüssige Luft hineinzutauchen. Man kann dieselbe Kohle dreimal wieder benutzen, ohne sie aus dem Kühlgefäße heraus nehmen zu müssen. Natürlich muß, bevor der

Adsorber eingeschaltet wird, mit der Wasserstrahlpumpe vorgepumpt werden.

Ist die Grenze der Aufnahmefähigkeit erreicht, so genügt es, die Kohle sich auf Zimmertemperatur erwärmen zu lassen, wobei die gesamte adsorbierte Luftmenge abgegeben wird, um ohne weiteres die volle Brauchbarkeit für die Wiederverbenutzung herzustellen.

Um diese Methode der Luftverdünnung noch leichter zugänglich zu machen, wurden Versuche angestellt, als Kühlmittel einen Brei von Äther und festem Kohlendioxyd (-80°) zu benutzen, aber ohne recht befriedigenden Erfolg. Aceton gibt mit festem Kohlendioxyd -86° , Aldehyd -87° , aber das genügt auch nicht.

Der Apparat erhält endlich, auf einem Brette montiert, eine bequeme und tragbare Form dadurch, daß der Mac Leodsche Vakuummesser abgekürzt wird, ähnlich wie dies Stock¹⁾ für die Quecksilberpumpe vorgeschlagen

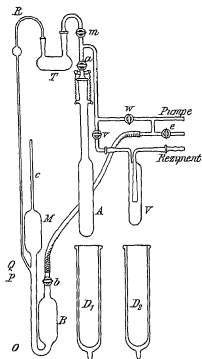


Fig. 41

OP = 14—17 cm, PQ = 4—5 cm,
QR = 60 cm

hat. Zu diesem Zwecke werden der Vakuummesser M und die Birne B aus einem Stück angefertigt. Die Birne B trägt den Hahn b und ist mit der Wasserstrahlpumpe durch Gummischlauch verbunden, sie wird bis zum Hahn mit Quecksilber gefüllt. Bei der Druckmessung sind die Hähne b und e geöffnet, das Quecksilber wird also durch den äußeren Druck in die Höhe getrieben und preßt die im Apparat befindliche verdünnte Luft bis in die Capillare c. Das Zusammenpressen der

¹⁾ B 88, 2182 (1905)

Luft gerade bis zu einer ganz bestimmten Marke der Capillare, das beim unverkurzten Mac Leodschen Vakuummesser durch passendes Heben des Quecksilbergefaßes bewirkt wird, laßt sich hier nach Anbringen der von Wohl¹⁾ eingeführten Feilstriche am Hahne b leicht und bequem ermöglichen. Das Quecksilber wird in die Birne B zurückgeführt, indem man e schließt, die Wasserstrahlpumpe in Tätigkeit setzt und den Hahn b schließt, sobald das Quecksilber bis unter die Abzweigung des Mac Leodschen Gefaßes gesunken ist. Diese Art von abgekürztem Mac Leodschen Vakuummesser²⁾ hat den Vorzug, daß das Quecksilber, das mit Gummi gar nicht in Berührung kommt, immer rein bleibt und aus demselben Grunde auch die Dichtung des Vakuummessers selbst absolut sicher ist. Natürlich sind die Messungen mit jedem Vakuummesser nach dem Mac Leodschen Prinzip illusorisch, wenn die Luft in dem Apparate nicht ganz trocken ist. Deshalb muß das Trockenrohr T immer genug Phosphorpentoxid enthalten, niemals soll in den Vakuummesser unnötig Luft hineingelassen werden, und der Hahn m ist außer im Augenblicke der Druckmessung geschlossen zu halten. Es ist auch ratsam, zwischen dem ganzen Apparate und der Wasserstrahlpumpe ein Chlorcalciumrohr einzuschalten.

7 Apparat zur trocknen Destillation im Vakuum von Pauly und Neukam³⁾

Ein Kupferzylinder von 9 cm Höhe, 4 cm lichter Weite, 2 mm Wandstärke (siehe Fig. 42) mit hart eingelötetem Boden trägt am oberen, äußeren Rande eine 1,5 cm breite Verstärkung, so daß die obere Randfläche gut 5 mm breit wird. Letztere ist genau rechtwinklig zur Zylinderriechung abgedreht und fein poliert. Mit Hilfe eines Gewindes, das die Verstärkung trägt, laßt sich ein außen kantiger Deckel aus Rotguß fest aufschrauben. Die innere Fläche desselben ist ebenfalls genau rechtwinklig zur Gewinderichtung abgedreht und poliert, so daß sich die Randfläche beim Zudrehen präzise anlegt, was für den luftdichten Schluß des Apparates wichtig ist. Der Deckel trägt einen zylindrischen Ansatz mit Stopfbuchse, wie sie zum Einsetzen von Wasserstandsglasern üblich ist, mittels deren man in die 11—12 mm weite Bohrung ein knappschließendes, kraftiges Glasrohr mit angeschmolzener Vorlage luftdicht einsetzen kann. Besondere Aufmerksamkeit muß man den Dichtungen zuwenden, für die sich Asbest empfiehlt. In der leicht dicht zu bekommenen Stopfbuchse verwendet man dicke Asbestschnur, Zylinder und Deckel werden durch einen ca 1 cm breiten, flachen und exakt

¹⁾ B 85, 3495 (1902)

²⁾ Vgl. Reiff, Ch Ztschr 4, 426 (1905) — Phys Ztschr 8, 124 (1907) — Z ang 20, 1894 (1907), 21, 977 (1908) — Ubbelohde, Z ang 21, 1454 (1908)

³⁾ B 40, 3495 (1907) — Der Apparat wird von der Kupferwerkstatt J Ostler, Würzburg, gefertigt

angepaßten, aus einer Platte geschnittenen Asbestring gedichtet, der folgendermaßen präpariert wird. Man schleift ihn mit feinstem Schmirgelpapier beiderseits und an den Rändern gut ab, bis er keine Unebenheiten mehr zeigt, feuchtet ihn stark mit Wasser an, legt ihn in den Deckel und dreht wiederholt den Zylinder fest mit der Hand ein, indem man den Asbestring mehrmals auf die andere Seite legt, bis er auf beiden Seiten feine, polierte Eindrücke zeigt, dann läßt man ihn, ohne zu erwärmen, trocknen.

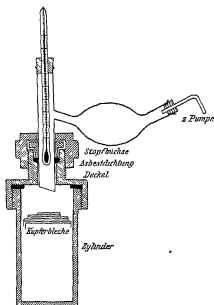


Fig. 42

elektrolytisch 0,1 mm von Kahlbaum) dicht an, so daß schmale Luftschichten von 1—2 mm Dicke entstehen. Zwischen diese wird die mit der $1\frac{1}{3}$ —2fachen Menge Kupferpulver innig gemischte Substanz fest eingefüllt. Die Erhitzung geschieht mit Öl- bzw. Metallbädern. Der Apparat nutzt sich kaum ab, selbst bei höheren Temperaturen bleiben die Schliffe glatt und dicht und die inneren Wandflächen oxydieren sich fast gar nicht. Man kann 20—30 g Substanz in einer Portion verarbeiten.

Sechster Abschnitt

Destillation mit Wasserdampf.

Viele an und für sich schwer flüchtige Substanzen lassen sich leicht im Wasserdampfströme übertreiben und dadurch von Verunreinigungen trennen.

Man destilliert entweder die mit Wasser versetzte Substanzlösung einfach aus einer Retorte — für empfindliche Körper im Kohlendioxid- oder Schwefelwasserstoffstrom¹⁾ — oder man setzt, zur Erhöhung des Siedepunktes, indifferente Salze zu²⁾

Hat man Säuren zu destillieren, so empfiehlt sich der Zusatz von nicht flüchtigen Mineralsäuren²⁾ (Schwefelsäure, besser Phosphorsäure), dadurch wird nicht nur eine Siedepunkterhöhung erzielt, sondern auch die Dissoziation der organischen Säure zurückgedrängt und dadurch ihre Flüchtigkeit erhöht.

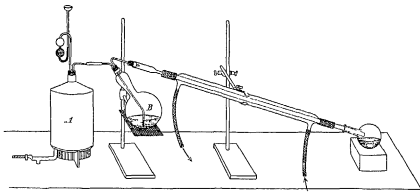


Fig 43

Analog ist bei Basen zu verfahren

Indessen ist nicht zu vergessen, daß Säuren, welche leicht ihr Carboxyl abspalten, dabei zersetzt werden, so werden Mono- und Dibromparaoxybenzoesäure beim Destillieren mit wässriger Schwefelsäure oder Phosphorsäure glatt in die entsprechenden gebromten Phenole verwandelt⁴⁾ Ähnlich verhalten sich manche Sulfosäuren⁵⁾

Das verbrauchte Wasser kann man durch einen auf die Retorte aufgesetzten Scherddetrichter ersetzen, will man die dadurch bedingte Abkühlung und das gewöhnlich eintretende heftige Stoßen der siedenden Flüssigkeit vermeiden, so entwickelt man den erforderlichen Dampf in einem zweiten Gefaße A und leitet ihn, wie die Figur 43 zeigt, durch ein gebogenes Glasrohr in den die Substanzlösung enthaltenden schiefgestellten Rundkolben B. Sollte sich letzterer zu sehr mit kondensiertem Wasser füllen, so wird auch unter B eine Flamme gebracht.

¹) Bechhold, B 22, 2378 (1889)

²⁾ Vgl. Wagner, *Technologie*, 10. Aufl., 676 — Matthews, *Soc* 71, 323 (1897).

³⁾ Z. B. Königs, B. 26, 2338 (1893) — Auwers, B. 28, 265 (1895)

⁴) Hans Meyer, M 22, 439 (1901)

⁵⁾ Siehe S. 441.

Sehr bequem ist für diesen Zweck die Benutzung eines großen metallenen Dampfentwicklers, wie solche von Hofmann und Landolt angegeben worden sind (Fig 44, 45)

Über

fraktionierte Destillation mit Wasserdampf

machen Hardy und Richens folgende Bemerkungen¹⁾ 1 In manchen Fällen kann die Destillation mit Wasserdampf eine vollständigere Trennung der Bestandteile einer Mischung von flüchtigen Substanzen

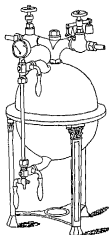


Fig 44

Dampfentwickler von Hofmann

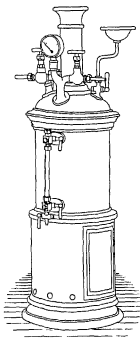


Fig 45

Dampfentwickler nach Landolt

herbeiführen als die gewöhnliche Destillation mit trockener Wärme. Wenn die zu trennenden Substanzen weit unter 100° sieden, so ist die Methode der Dampfdestillation kaum von Wert 2 Der Einfluß von Fraktionierungsaufsätzen ist wesentlich geringer als bei dem gewöhnlichen Verfahren 3 Die Destillationsgeschwindigkeit beeinflußt das Resultat nur wenig, in manchen Fällen jedoch ist es von Vorteil, den Dampf möglichst schnell durch das Gemisch gehen zu lassen

¹⁾ Analyst, **32**, 197 (1907) — Siehe auch Lazarus, B **18**, 577 (1885) — Triemann und Kruger, B **26**, 2677 (1893)

4 Besonders gute Resultate können oft, wenn nicht immer, durch Dampfdestillation unter vermindertem Drucke erhalten werden.

Nach Richmond¹⁾ geht unabhängig vom Siedepunkte die in Wasser schwerer lösliche Substanz aus ziemlich verdünnter wässriger Lösung schneller über.

Duciaux²⁾ und Buchner und Meisenheimer³⁾ konnten Buttersäure und Essigsäure durch fraktionierte Destillation mit Wasserdampf trennen.

Um ein Überschaumen bei stark Blasen bildenden Substanzen zu verhindern, leitet man nach Fanto⁴⁾ während der Destillation über die Oberfläche der kochenden Flüssigkeit einen Gasstrom

Dampfdestillation unter vermindertem Drucke

Die Ausführung derartiger Destillationen hat sich in manchen Fällen, wo es sich um die Reindarstellung empfindlicher Körper handelte, sehr bewährt.

So gelang es Finkel⁵⁾ auf diese Weise, den hohen Diazoessigester in bequemster Weise zu reinigen. Man brauchte nicht die Operation in kleinen Mengen durchzuführen und hatte nicht Zersetzung zu fürchten, wie sie bei der üblichen Wasserdampfdestillation kaum zu vermeiden ist und

sich durch Aufschäumen bemerkbar macht. Bei einem Drucke von 20–30 mm ging das Ester-Wassergemisch bei 30–35°, also bei einer Temperatur, wo im alkalischen Medium eine Zersetzung kaum eintritt, über. Bei Verarbeitung von ca. 50 g Diazoessigester dauert die Destillation 45–60 Minuten. Sie ist beendet, wenn im Destillierkolbchen die gelbe Farbe verschwunden und nur eine schwach hellbraune geblieben ist. Bei den verhältnismäßig niedrigen Temperaturen und bei der besonders im Anfange lebhaften Destillation ist gute Kühlung der Vorlage notwendig, da sonst leicht übergelagerter Ester in die Pumpe gerissen wird. Eine gute Kochsalz-Eis-Kältemischung in einem großen Becherglase, das die Vorlage ganz umschließt, erwies sich als ausreichend.

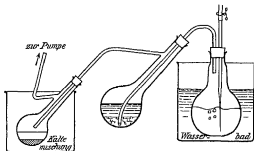


Fig. 46

¹⁾ Analyst, **32**, 197 (1907), **33**, 209 (1908)

²⁾ Traité de Microbiologie, **8**, 384 (1900)

³⁾ B **41**, 1418 (1908)

⁴⁾ Z ang **20**, 1232 (1907)

⁵⁾ Diss Heidelberg 1906, S. 11

Die Versuchs-Anordnung gibt Fig 46 wieder

Auch Steinkopf empfiehlt die Wasserdampfdestillation im luftverdünnten Raume¹⁾ Er konnte Toluol, Anilin und selbst Nitrobenzol leicht bei sehr niedriger Temperatur ubertreiben, und zwar ging Toluol bei 27 mm Druck und einer Dampftemperatur von 27,5° C, Anilin bei 20 mm Druck und 23° C, Nitrobenzol bei 19 mm Druck und 22,5° C uber. Druck und Temperatur bleiben dabei sehr konstant. Die Trennung eines Gemisches von Toluol und Nitrobenzol durch fraktionierte Destillation, wie sie unter gewohnlichem Drucke Lazarus ausgefuhrt hat, gelang im luftverdunnten Raume nicht. Daß sich auch durch Wasser leicht zersetzliche Substanzen unter diesen Umstanden mit Wasserdampfen destillieren lassen, wurde am Benzoylchlorid nachgewiesen, das bei 16—17 mm Druck und 21° C, allerdings nur in einer Ausbeute von 40 Proz., uberging. Wahrscheinlich wird es auch moglich sein, die Vakuumwasserdampfdestillation mit maßig uberhitztem Dampfe vorzunehmen und so Korper bei verhältnismaßig tiefer Temperatur zu destillieren, die sonst nur mit stark uberhitztem Dampfe fluchtig sind.

Destillation mit gespanntem Wasserdampf

Ebenso, wie man durch Zusatz indifferenten Salze den Siedepunkt des Wassers erhojen kann, bewirkt man auch oftmals durch Erhohung des Druckes im Dampfkessel oder durch Leiten des Wasserdampfes durch uberhitzte Rohren eine Beschleunigung der Destillation, manche Substanzen können überhaupt nur gut vermittels uberhitzten Wasserdampfes ubergetrieben werden, während wieder andere²⁾ dadurch geschadigt werden können.

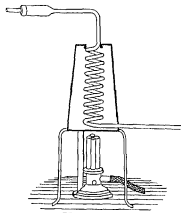


Fig 47

Da es nicht ratsam ist, den Druck im Dampfentwickler auf mehr als zwei Atmosphären zu steigern (entsprechend einer Dampftemperatur von 120°), so zieht man es in der Regel vor, den unter Atmosphärendruck entwickelten Dampf durch ein entsprechend erhitztes Metallrohr zu schicken.

Einen geeigneten Apparat für diesen Zweck³⁾ nach Lassar-Cohn stellt Fig 47 dar. Derselbe besteht aus einem 5 mm weiten Spiral-

¹⁾ Ch Ztg 32, 517 (1908) — Monhaupt, Ch Ztg 32, 573 (1908)

²⁾ Z B die Skatolcarbonsäure Salkowski, Z physiol 9, 403 (1885) — o Nitrobenzonitril, Pinnow und Müller, B 28, 151 (1895)

³⁾ Zu beziehen von W J Rohrbecks Nachfolger, Wien I, Kärntnerstraße

rohre aus Kupfer von 10 Gängen, von 1,5 mm Wandstärke, im ganzen 2,5 m lang, in einem eisernen Mantel auf drei Füßen eingeschlossen. Das Rohr endigt in einem 20 mm weiten Ansätze für einen Verbindungsstopfen, den man am besten durch Umwickeln des entsprechenden Glasrohres mit angefeuchtetem Asbestpapier herstellt¹⁾

Will man mit Dampf von einer bestimmten Temperatur arbeiten, so setzt man die Spirale in ein Ölbad und kontrolliert mit dem Thermometer

Ein noch weit zweckmäßigerer Apparat (Patent Heizmann) wird von F. Hügeishoff, Leipzig in den Handel gebracht (Fig 48)

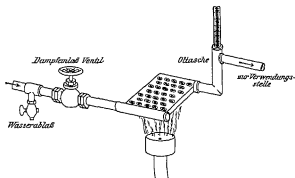


Fig 48

Der Überhitzer wird derauf in die Dampfheizung zwischen A und B (Fig 43) eingesetzt, daß die Austrittseite mit der Thermometer-Ölflasche nach der Verwendungsstelle des überhitzten Dampfes gerichtet ist und an einem Stativ befestigt. Dabei ist darauf zu achten, daß die Leitung zwischen Überhitzer und Verwendungsstelle möglichst kurz ist, damit der Dampf nicht zu sehr abgekühlt wird. Man lotet am besten ein gebogenes Zinnrohr an, das in den Kolben B gesteckt wird.

Nachdem ein Stückchen Paraffin oder etwas Öl in die Ölflasche gebracht wurde, wird ein Thermometer eingesetzt.

Unter dem Apparate wird in angemessener Entfernung ein Bunsenbrenner aufgestellt, der, nachdem man das Dampfentlaßventil vor dem Überhitzer geöffnet hat, angezündet wird.

Nun wird das Dampfentlaßventil so eingestellt, daß das Thermometer die gewünschte Temperatur des Dampfes anzeigt. Es ist zweckmäßig, dieses Ventil anfangs nur ganz wenig zu öffnen, bis die gewünschte Temperatur erreicht ist und dann, so lange die Temperatur zu weit steigt, vorsichtig um ganz wenig mehr zu öffnen.

Beim Abstellen wird zunächst der Gashahn geschlossen, dann erst das Dampfventil.

¹⁾ Pinnow und Muller, B 28, 150 (1895)

Es empfiehlt sich, die Dampftemperatur nicht über 300° steigen zu lassen

Ist der zu überhitzende Dampf feucht, so ist es angezeigt, vor dem Überhitzer ein Ventilchen an der untersten Stelle der Leitung oder an einem T-Stück (siehe Fig 48) anzubringen, das zum Ablassen des Wassers standig geöffnet bleibt

Als Destillationskolben verwendet man alsdann zweckmäßig den Fraktiomekolben von Emery (Fig 23) oder denjenigen von Ziegler¹⁾ (Fig 49)

Über eine Methode zur selbsttatigen Regulierung der Destillation mit Wasserdämpfen Matthews Proc 13, 18 (1897) — Soc 71, 318 (1897)

Nicht nur mit Wasserdampf, sondern auch mit den Dämpfen anderer Flüssigkeiten, von selbst niedrigerem Siedepunkte, sind manche Substanzen erheblich flüchtig, was oftmals die Reindarstellung derselben erleichtert

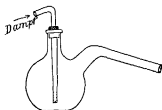


Fig 49

So reinigten V Meyer und Askénasy das Nitropropylen durch Destillation im Ätherdampfstrom²⁾, Bunzel³⁾ das α -Piceolin durch Überreiben mit Alkoholdämpfen

Auf diesen Umstand ist auch bei der Isolierung von Substanzen durch Abdampfen des Lösungsmittels Rücksicht zu nehmen. So hat man große Verluste an Cinchomeronsäureanhydrid⁴⁾, wenn man das überschüssige Essigsäureanhydrid, in dessen Schoße es gewonnen wird, abzudestillieren versucht, da alsdann auch ein großer Teil des Cinchomeronsäureanhydrids mit übergeht. Man muß daher im Vakuum über Stangenkalk eindunsten.

Auch Acetonylacetone ist nach Knorr⁵⁾ mit Ätherdämpfen flüchtig

Siebenter Abschnitt

Trocknen fester Körper und Krystallwasserbestimmung.

1 Trocknen bei hoherer Temperatur

Substanzen, die erwärmt werden dürfen, ohne Zersetzung zu erleiden, trocknet man in Apparaten, welche entweder mit einer entsprechend hoch siedenden Flüssigkeit beschickt werden oder einfache Lufttrockenkasten sind

¹⁾ Ch Ztg 21, 96 (1897)

²⁾ B 25, 1702 (1892)

³⁾ B 22, 1053 (1889)

⁴⁾ Strache, M 11, 134 (1890)

⁵⁾ B 22, 169 Anm (1889) — Ebenso Nitroglycerin, siehe S 202

Die gewöhnlichen Heißwasser-Trockenschranke und -kasten der Laboratorien leiden an dem Uebelstande, daß die ganze aus dem zu trocknenden Präparate verdunstete Feuchtigkeit in dem Kasten verbleibt und dementsprechend den Trockenprozeß selbst unnötig verzögert. Man sucht dies zu vermeiden, indem man kontinuierlich durch den Kasten einen Luftstrom hindurchsaugt, der die Feuchtigkeit fortführt und statt dessen trockene Luft in den Kasten einströmen läßt. Dieses Saugen wird fast immer durch Aspiratoren oder durch die Wasserluftpumpe bewirkt. Eistere sind aber recht unbequeme Apparate, durch die letztere ist man an die Existenz einer Wasserleitung, in jedem Falle an einen bestimmten Platz gebunden. Es liegt nun nahe, das Saugen statt durch das strömende Wasser durch den beim Trocknen entwickelten Dampf bewirken zu lassen. Auf diesem Prinzip beruht der im folgenden beschriebene Trockenschrank von Gallenkamp¹⁾ (Fig 50).

W ist ein Wasserbad, in welches der eigentliche Trockenbehälter L eingelotet ist, der seinerseits durch den aufgeschliffenen Deckel

D verschlossen wird. Aus dem Wasserbade führen die beiden Röhre r_1 und r_4 , von denen letzteres ein kleines Manometer M, eisteres eine kleine Wasser- oder Dampfstrahlpumpe S trägt, deren Luftrohr durch den Schlauch S mit dem Rohr r_2 verbunden ist, welches in den Trockenbehälter L führt. In den Boden dieses letzteren mündet das Rohr r_3 , welches wiederum mit einer kleinen, vom Stativ getragenen Waschflasche f in Verbindung steht, deren in die Schwefelsäure tauchendes Rohr unten in eine feine Spitze ausgezogen ist und oben einen Glashahn G hat. Sobald nun das Wasser in W siedet und der

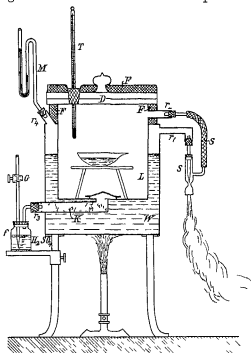


Fig 50

¹⁾ Ch Ztg 26, 249 (1902) — Von der Firma Bohm & Wiedemann, München, zu beziehen

Dampf unter Druck (30—40 mm Quecksilber, am Manometer M zu kontrollieren) durch die Pumpe S strömt, wird die Luft durch G, f, r_2 getrocknet nach L und von da mit Feuchtigkeit beladen durch r_2 , s und S nach außen gesogen. Die Stärke des Luftstromes reguliert man am Hahn G, damit die eintretende Luft nicht kalt in L hineinströmt, ist das Rohr r_2 dicht mit Kupferspänen K gefüllt, welche ihre gesamte, vom heißen Wasser erhaltene Wärme an die durch-

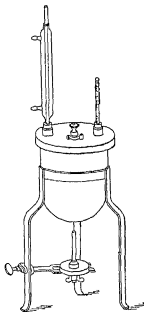


Fig. 51

Trockenschrank nach V Meyer

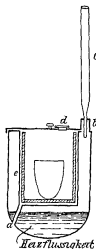


Fig. 52

Durchschnitt des V Meyerschen Trockenschrankes

strömende Luft abgeben. Damit ferner die über das siedende Wasser und den Dampf hinausragenden Teile des Innengefäßes und der Deckel nicht eine Abkühlung der Luft in L bewirken, sind dieselben mit Filz oder dichtem Flanell F bedeckt. Auf diese Weise wird erreicht, daß selbst bei raschem Durchsaugen die Temperatur im Innern kaum um $\frac{1}{2}$ Grad gegen stagnierende Luft sinkt. Wie bei allen Wasserbädern empfiehlt es sich auch hier, statt reinen Wassers eine Kochsalzlosung zu nehmen, damit die Temperatur im Innern von L sicher 100° erreicht. Auch für konstantes Niveau läßt sich der Apparat einrichten, nur muß man natürlich die Zuflußstelle, dem Wasserdrucke von 30—40 mm Quecksilber entsprechend, ca 40 cm hoch anlegen. Selbstverständlich ist der Apparat auch für höhere Temperaturen zu gebrauchen, sofern man hoher siedende Flüssigkeiten nimmt, wobei man natürlich zweckmäßig an die Saugpumpe

S eine Vorrichtung zum Kondensieren des entweichenden Dampfes anschließen wird

Von den gewöhnlich angewandten Flüssigkeitstrockenschikanen sind diejenigen von Viktor Meyer¹⁾ (Fig 51, 52) am meisten zu empfehlen

Je nach der erforderlichen Temperatur wird eine der nachstehenden Heizflüssigkeiten verwendet

Für eine Trockentemperatur von zirka

- 30° Methylformiat,
- 55° Aceton,
- 60° Chloroform,
- 75° Athylalkohol,
- 97° Wasser,
- 107° Toluol,
- 130° Chlorbenzol
- 135° Xylol,
- 150° Anisol, Amylacetat, Brombenzol,
- 160° Teer-Cumol,
- 175° Anilin,
- 185° Dimethylanilin,
- 200° Naphthalin, Aethylbenzoat,
- 235° Chinolin,
- 255° Amylbenzoat,
- 270° Biomnaphthalin
- 290° Benzophenon,
- 300° Diphenylamin
- 390° Reten,
- 480° Chrysen

Trocknen im Leuchtgasstrome²⁾

Hierfür eignet sich der in Fig 53 abgebildete Apparat. Das Gas durchströmt das innere Rohr A des doppelwandigen Gefäßes B und streicht dabei über die in A zum Trocknen aufgestellte Substanz. In dem Bienenner wird das Gas verbrannt und bringt Wasser oder eine andere Heizflüssigkeit in C zum Sieden. Der Dampf durchströmt den äußeren Mantel B des doppelwandigen Gefäßes und heizt dabei das innere Rohr A. Das Kondensat sammelt sich im Becherglase an. Wirken Bestandteile des

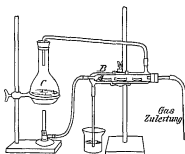


Fig 53

¹⁾ B 18, 2990 (1885) — 19, 419 (1886)

²⁾ Davis, Z ang 20, 1363 (1907)

Gases auf die zu trocknende Substanz ein, wie vielleicht Schwefelwasserstoff, Kohlendioxyd oder Schwefelkohlenstoff, so muß man in die Gaszuleitung ein Reinigungsgefäß mit der entsprechend zu wahlenden absorbierenden Substanz einschalten. Ist der zu trocknende Körper sehr feucht, so kann es vorkommen, daß sich in der Brennerduse Kondenswasser ansetzt und die Flamme verloscht. In diesem allerdings seltenen Falle fugt man zwischen Trockenkammer und Brenner eine leere Waschflasche oder ein anderes Zwischengefaß, in dem sich das Kondenswasser ansammeln kann.

2 Trocknen im Vakuum

Viele Substanzen geben ihre Feuchtigkeit bzw ihren Gehalt an Krystallwasser, Alkohol usw erst bei Temperaturen ab, bei welchen unter Atmospharendruck die Substanz nicht mehr unzersetzt bleibt

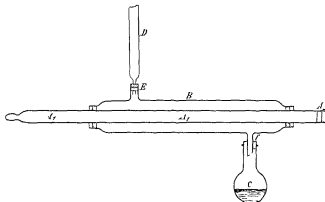


Fig 54

Für die Trocknung derartiger Körper sind heizbare Exsiccatoren¹⁾ angegeben worden. Zweckmäßiger, namentlich für die geringen Substanzmengen, die zur organischen Analyse notwendig sind, ist der von Stoich²⁾ modifizierte Habermann-Zulkowskysche Apparat, dessen Konstruktion aus der Zeichnung (Fig 54) ersichtlich ist.

B ist ein Glasrohr von ca 5 cm Weite, beiderseits verengt und entweder durch Korkstopfen oder durch Anschmelzen an das Rohr A fixiert. Die beiden Ansätze E und F bilden miteinander einen Winkel von etwa 160° — Der in den Kolben c reichende Ansatz ist schief abgeschliffen. Der andere trägt ein entsprechend langes Kühlrohr. Das Rohr B wird ca 30 cm, A 45 cm lang gewählt, dm = 2 cm. C wird mit der passend gewählten Heizflüssigkeit beschickt, einige Porzellanschrote oder dgl gegen den Siedeverzug hin-

¹⁾ Anschütz, Ann 228, 305 (1885) — Bruhl, B 24, 2458 (1891)

²⁾ Bericht der osterr. Gesellsch. zur Ford. der Chem. Ind 15, 13 (1893)

zugefügt und mit einer kleinen Flamme erhitzt. Man gibt dem Apparate eine schwache Neigung gegen den Kolben.

Die zu erhaltende Substanz wird im Schiffehen in das Innere von A eingeführt. Handelt es sich um Wasserbestimmungen, so bringt man in den Teil A_1 eine, aus einem Stück einer breiten Eprouvette geschnittene Rohre, die entsprechend mit einem Drahtstück als Handhabe zum Einführen und Herausziehen armiert und mit Chlorcalcium zwischen Wattedropfen versehen ist. Dann verschließt man A_2 mit einem einfach durchbohrten Gummistopfen, der ein aus einem engen Glasrohre hergestelltes Quecksilbermanometer trägt. Man saugt die Luft aus dem Apparate, schließt den Saugschlauch durch einen Schraubenquetschhahn und eiseht an dem Manometer inwieweit der Apparat Vakuum halt.

Sollen Substanzen von anderen flüchtigen Körpern als Wasser befreit werden, so ist natürlich die Chlorcalciumschicht bei A unnötig. Man bringt dann in den Gummistopfen bei A_2 ein Chlorcalciumrohr, das mit einem Capillarenstück verschlossen ist, und

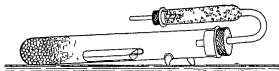


Fig. 55

saugt bei einem Vakuum von einigen Zentimetern Quecksilber einen kontinuierlichen Luftstrom hindurch. Stört Kohlendioxyd, so wird selbstredend ein Chlorcalcium-Natronkalkrohr an Stelle des Chlorcalciumrohres benutzt. Wirkt der Sauerstoff der Luft ein, so kann durch ein Capillarrohr aus einem vollgeöffneten Kippischen Apparat trockenes Wasserstoff- oder Kohlendioxydgas zugeleitet werden. Die Trocknung geht rasch vonstatten.

Bei Substanzen, die beim Trocknen Kohlendioxyd abgeben, kann man hinter das Röhrchen einen Kahlapparat bringen, im Wasserstoffstromen erhitzen und so auch die Kohlensäure bestimmen. — Verliert die Substanz Ammoniak, so fangt man dieses samt dem Wasser in Schwefelsäure auf.

Zum Aufbewahren¹⁾ der getrockneten Substanz benutzt man mit Vorteil einen sog. „Krokodilxaccator“ nach Ludwig (Fig. 55), der mit den entsprechenden Trockenmitteln versehen ist.

Im Vakuum des Kathodenlichtes²⁾ können wasserhaltige Salze leicht bei gewöhnlicher Temperatur entwässert werden. Hierbei ist es deutlich, wenn auch nicht scharf begrenzter Unterschied im Verhalten von Krystall- und Konstitutionswasser zu beobachten, letzteres entweicht nur sehr langsam. Da Schwefelsäure im hohen

¹⁾ Siehe auch S. 164

²⁾ Kraft, B. 40, 4770 (1907)

Vakuum rasch verdampft, ist sie als Trocknungsmittel wenig geeignet, sondern zweckmäßig durch lockeres Bariumoxyd zu ersetzen

3 Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur.

Substanzen, welche ein Erhitzen selbst im Vakuum nicht vertragen, trocknet man im Exsiccator oder der Storchschen Röhre unter Anwendung von Absorptionsmitteln für die zu entfernende Flüssigkeit, wobei man ebenfalls von einer Luftverdünnung Gebrauch macht und für eine möglichst große Oberfläche der zu trocknenden Substanz sorgt

Als passende Trocknungsmittel dienen zum Entfernen von

Wasser	Chlorcalcium, Atzkalk, Natronkalk, Bariumoxyd ¹⁾ , Konzentrierte Schwefelsäure, Phosphorpentoxyd, Chlorzink ²⁾ ,
Alkohol	Schwefelsäure, Paraffin ³⁾
Ather	Olivenöl
Chloroform	Paraffin ³⁾ ,
Benzol	Kautschukabfälle
Ligroin	
Essigsäure	Atzkalk, Atzkalk, Natronkalk u. Schwefelsäure ⁴⁾
Essigsäureanhydrid	Atzkalk, Natronkalk u. Schwefelsäure ⁴⁾

Verliert die Substanz im Vakuum Kohlendioxyd, so wird in einer Kohlendioxydatmosphäre getrocknet, verliert dieselbe Ammoniak, so verwendet man als Trocknungsmittel eine Mischung von Atzkalk mit schwach angefeuchtetem Salmiak

Dextro-weinsaures d-Coniin kann nach Ladenburg⁵⁾ bei gewöhnlicher Temperatur über Chlorcalcium getrocknet werden, verträgt aber Trocknen über Schwefelsäure nicht. Auch p-Nitrodiphenyltriketonhydrat verliert schon über Schwefelsäure einen Teil seines Konstitutionswassers, und kann nur im Luftexsiccator getrocknet werden⁶⁾

Um atheische Lösungen oder dgl. rasch abzdunsten, lassen Steinkopf und Böhm⁷⁾ die Schale mit der Lösung auf einem Bade von konzentrierter Schwefelsäure schwimmen, mit der ein evakuierter Exsiccator über die Hälfte angefüllt ist (Schwimmexsiccator)

¹⁾ Krafft, B 40, 4772 (1907) — E Fischer, B 41, 1022 (1908)

²⁾ Spiegel, Dissert. Berlin 1906, S 24

³⁾ Eine zum Brei erstarrte Lösung von Paraffin in Paraffinöl (Liebemann u. Finkenbeiner, B 28, 2236, Ann. (1895) — oder mit Paraffin getränktes Filterpapier sind besonders zu empfehlen. Benzol wird am langsamsten absorbiert

⁴⁾ Hiemesch, Dissert. Halle Wittenberg 1907, S 27

⁵⁾ B 27, 3065 (1894)

⁶⁾ Wieland und Bloch, B 37, 1533 (1904) — Siehe auch Edinger, B 41, 940 (1908)

⁷⁾ B 41, 1047 (1908)

Bei schon durch Spuren von Feuchtigkeit dissoziierbaren Bromhydraten darf kein Stangenkalk, sondern nur Phosphorpentoxyd als Trocknungsmittel verwendet werden ¹⁾

Naheres über die Wirkungsweise der einzelnen Trocknungsmittel siehe

Müller Erzbach, B 14, 1096 (1881), Arch 222, 107 (1884)

Moiley, Z phys 20, 91 (1896)

Liebeimann, B 12, 1294 (1879)

4. Weitere Angaben

Manche Körper verlieren selbst das Trocknen im Vakuum nicht Säuren bzw. Basen kann man alsdann titrieren und findet so aus dem vergrößerten Molekulargewichte den Wassergehalt ²⁾

In den aus den Halogenalkylaten der Oxydehydrolyse erhaltlichen Ammoniumhydroxyden läßt sich keine direkte Krystallwasserbestimmung ausführen, da sie sich beim Erwärmen zersetzen. Claus und Horwitz ³⁾, sowie Barlocher ⁴⁾ und Reif ⁵⁾ machen hier deshalb eine indirekte Bestimmung, indem sie das aus den Basen durch Eindampfen erhaltliche Chloralkylat wägen.

Der p-Chinolmaldehyd sublimiert bereits bei jener Temperatur, bei der er sein Krystallwasser abgibt. Hier kann das Krystallwasser nur durch Elementaranalyse bestimmt werden ⁶⁾, wie dies auch sonst ⁷⁾ öfters der Fall ist.

Über die Bestimmung von Krystallalkohol siehe unter Methoxylbestimmung (S 726)

Krystallwasser läßt sich auch oftmals so vertreiben, daß man die Substanz mit einem indifferenten Lösungsmittel (Chloroform, Benzol, Xylol) kocht, und nach dem Erkalten das ausgeschiedene Wasser mechanisch abtrennt. Auf diese Art läßt sich z. B. die Benzoylbenzoesäure entwässern ⁸⁾

Über die Erzeugung eines guten Vakuums im Exsiccator mittels Schwefelsäure und Äther siehe Benedict und Manning ⁹⁾ und Gore ¹⁰⁾

Über den Einfluß des Lichts auf die Krystallwasserabgabe Mc Kee und Berkheiser, Am 40, 303 (1908)

¹⁾ Schell und Berblinger, B 37, 4182 Anm (1904)

²⁾ Jacobsen, B 15, 1854 (1882) — Schroeter und Schmitz, B 35 2086 (1902)

³⁾ J. pr. (2) 43, 523 (1891)

⁴⁾ Dissert. Freiburg 1893, S 14

⁵⁾ Dissert. Freiburg 1906, S 32

⁶⁾ Philipp, Dissert. Freiburg, 13 (1906)

⁷⁾ Z. B. Mueckwald, B 33, 3004 Anm (1900) — Bucherer und Schenkel, B 41, 1351 (1908)

⁸⁾ Anwendung von Chloroform Graebe u. Ullmann, Ann 291, 9 (1896), von Xylol v. Pechmann, B 13, 1612 (1880) — Siehe auch S 85

⁹⁾ Am 27, 340 (1902)

¹⁰⁾ Am Soc 28, 834 (1906)

Achter Abschnitt

Trocknen von Flüssigkeiten.

Flüssigkeiten von hohem Siedepunkte lassen sich von Wasser, Alkohol, Aether usw. größtenteils durch fraktionierte Destillation trennen. Ist die Substanz wenig empfindlich, so trocknet man in der Art, daß man durch die am Rückflußkühler siedende Flüssigkeit einen indifferenten Gasstrom leitet¹⁾, wobei man eventuell noch das Vakuum zu Hilfe nimmt.

Ist man im Besitze von genugenden Mengen der Substanz, so schüttelt man sie auch oftmals mit einem wasserentziehenden Trocknungsmittel, von dem man dann abdestilliert. Als solche wasserentziehende Mittel sind namentlich Chlorcalcium, Atzkali (Natron), Kaliumcarbonat, Kupfersulfat, Kalium- (Natrium-)sulfat, metallisches Natrium, Atzkalk, Natronkalk, Atzbaryt und Bariumoxyd²⁾ in Anwendung.

Was speziell das Trocknen von Alkohol mit Atzkalk anbelangt, so hat Kailan³⁾ gezeigt, daß das günstigste Verhältnis pro Liter Alkohol von 92—94° ca. 0,55 kg Kalk ist; damit erhält man nach ca. 3½ Stunden 99,5 prozentigem, nach 6 Stunden mindestens 99,9 prozentigen Alkohol. Größere Kalkmengen wirken noch rascher, bedingen aber auch größere Alkoholverluste. Man kocht am Rückflußkühler in einem von Wenzel angegebenen Apparate⁴⁾.

Natürlich hat man darauf Rücksicht zu nehmen, ob nicht etwa das Trocknungsmittel mit der Substanz selbst reagiert. In dieser Hinsicht ist namentlich das Chlorcalcium mit großer Vorsicht anzuwenden, da es sich mit vielen Verbindungen⁵⁾, namentlich mit Alkoholen, Fettsäuren und Estern, sowie Phenolen⁶⁾ vereinigt, und auf andere Substanzen⁷⁾ zersetzend einwirkt. Die Trockenmittel müssen kurze Zeit vor dem Gebrauche selbst entwässert bzw. geschmolzen werden.

Die letzten Spuren Feuchtigkeit aus einer Flüssigkeit zu entfernen ist oft außerordentlich schwer, man benutzt dazu je nach dem Charakter der Verbindung Bariumoxyd, Phosphorpentoxyd, Kaliumbisulfat, Thionylchlorid, Schwefelsäure, me-

¹⁾ Bruhl, B 24, 3391 (1891)

²⁾ E. Fischer, B 41, 1022 (1908)

³⁾ M 28, 927 (1907)

⁴⁾ Zu beziehen von Stefan Baumann, Wien

⁵⁾ Liebig, Ann 5, 32 (1833) — Kane, Ann 19, 164 (1836) — Strecker, Ann 91, 355 (1854) — Schreiner, Ann 97, 12 (1856) — Hlasiwetz und Habermann, Ann 155, 127 (1870) — Lieben, M 1, 919 (1880) — R. Meyer, B 14, 2395 (1881) — Allain, Jb (1885), 1189 — Gottig, B 23, 181 (1890) — Skraup u. Piccoli, M 23, 284 (1902) — Menschutkin, Russ 38, 1010 (1906)

⁶⁾ Byck, D R P 100418 (1898)

⁷⁾ Thummel, Arch 228, 385 (1890) — Reithner, M 15, 666 (1894)

tallisches Natrium¹⁾ oder Calcium²⁾ Wegen ev Nitridgehaltes des letzteren muß so getrockneter Alkohol, um entstandenes Ammoniak zu binden, über Alaun destilliert werden³⁾ Auch muß man frisch gedrehte Spane verwenden⁴⁾

Calciumcarbid wäre ein sehr gutes Trockenmittel und ist namentlich zum Trocknen von Alkoholen empfohlen worden, aber es bringt schwer zu entfernende Verunreinigungen in die Substanzen hinein

Dagegen erzielt man ausgezeichnete Resultate⁵⁾ mit Aluminiumamalgam, das nach Neesen folgendermaßen dargestellt wird

Entolte Aluminiumspane oder Aluminiumgries werden mit Natronlauge bis zu starker Wasserstoffentwicklung angeätzt und einmal mit Wasser oberflächlich abgespült Man läßt nun eine ca $\frac{1}{2}$ prozentige Sublimatlosung zwei Minuten lang einwirken, wiederholt diese gesamten Operationen, um den auftretenden schwarzen Schlamm zu entfernen, spült gut und schnell nach einander mit Wasser, Alkohol und Äther ab und bewahrt die Masse unter leichtsiedendem Petroläther auf

Gleich gute Resultate liefert 2—10 prozentiges Magnesiumamalgam⁶⁾ Zur Darstellung des Magnesiumamalgams verreibt man Magnesiumpulver mit dem gleichen Gewichte Quecksilber unter 98%igem Alkohol, der etwas Salzsäure enthält, gießt den Alkohol ab und wäscht mit absolutem Alkohol

Noch schwerer als Wasser ist der letzte Rest von Äther oder Alkohol selbst aus hoch siedenden Substanzen auszutreiben

Wie sehr dies von Bedeutung sein kann, zeigt die Geschichte des Sparteins

F B Ahrens⁷⁾ hatte aus diesem Alkaloid durch Behandeln mit Jodwasserstoffsäure bei hoher Temperatur Jodmethyl erhalten und dementprechend das Vorhandensein der Gruppe NCH_3 in diesem Pflanzenstoffe angenommen Später zeigten J Herzig und Hans Meyer⁸⁾, daß das Jodmethyl seine Entstehung einem geringen Alkoholgehalte des Präparates verdanke

Schon früher hatte Bamberger gefunden⁹⁾, daß das gewöhnlich bei 288° siedende Spartein, längere Zeit im Wasserstoffstrom mit Natrium bei 100° getrocknet, erst bei 311° kocht

¹⁾ Siehe S 9

²⁾ Winkler, B 38, 3612 (1905), B 39, 2769 (1906) — Kiason u Norlin, Arkiv for Kem 2, Nr 24 (1906) — Perkin und Pratt, Proc 23, 304 (1907) — Andrews, Am Soc 30, 356 (1908)

³⁾ D R P 175780 (1906) — D R P 176017 (1906)

⁴⁾ Sudborough und Gittins, Soc 28, 211 (1908)

⁵⁾ Wislicenus u Kaufmann, B 28, 1324 (1895) — Beckmann, Z anorg 51 237 (1906) — Siehe dagegen Wegscheider, M 20, 693 (1899)

⁶⁾ Evans und Fetsch, Am Soc 26, 1158 (1904) — Konek, B 39, 2264 (1906) — Andrews, Am Soc 30, 356 (1908)

⁷⁾ B 21, 828 (1888)

⁸⁾ M 16, 602 (1895)

⁹⁾ Ann 235, 369 (1886)

Oftmals empfiehlt es sich¹⁾, Flüssigkeiten nicht als solche, sondern in einem passenden Lösungsmittel verteilt, zu trocknen. Natürlich muß dazu eine Flüssigkeit von weit niedrigerem Siedepunkte gewählt werden, die leicht durch Fraktionieren wieder zu entfernen ist und auch keinerlei schwer entfernbare Verunreinigungen enthält.²⁾

Zum Trocknen empfindlicher Nitrokorper dient nach Lassau Cohn³⁾ das Calciumnitrat

Nachweis von Feuchtigkeitsspuren in organischen Substanzen

Hierzu kann nach W. Biltz⁴⁾ in besonders guter Weise das Kaliumbleijodid dienen. Dieses nahezu farblose Salz wird nämlich schon durch minimale Spuren von Wasser unter Abscheidung von Bleijodid gelb.

Darstellung des Reagens. Eine filtrierte warme Lösung von 4 g Bleinitrat in 15 ccm Wasser wird nach der Vorschrift von Herty⁵⁾ mit einer warmen Lösung von 15 g Kaliumjodid in 15 ccm Wasser vermischt. Zunächst fällt Bleijodid aus, beim Erkalten verschwindet der gelbe Niederschlag mehr und mehr und die ganze Masse gesteht zu einem Brei fast weißer, mäßig verfilzter Nadelchen der Doppelverbindung. Das scharf abgesaugte Präparat wird in 15–20 ccm Aceton zu einer gelben Flüssigkeit gelöst, und die Lösung filtriert. Das Reagens kann entweder als solches verwendet werden, oder man fällt den Korper in Substanz mit dem doppelten Volumen Äther. Der amorphe fast weiße Niederschlag wird mit Äther gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet.

Um zu prüfen, ob organische Flüssigkeiten Wasser enthalten, trinkt man getrocknetes Filterpapier in einem getrockneten, verschlossenen und mit Tropftrichter versehenen Erlenmeyer-Kolben durch Eintropfen einer ungefähr 20 prozentigen Reagenslösung befreit in einem durch konzentrierte Schwefelsäure gewaschenen Luftstrom von Aceton, und füllt dann die zu untersuchende Lösung aus einem zweiten im Stopfen des Kolbens befindlichen Tropftrichter ein. Bequemer, wenn auch vielleicht nicht ganz so exakt, ist die Verwendung von festem Salz. Das schwach gelbe Pulver wird z. B. beim Schütteln mit sog. absolutem Alkohol, der mit entwässertem Kupfersulfat nicht mehr reagiert, sofort tiefgelb. Laßt man aber den Alkohol einige Zeit mit dem Reagens in Berührung, und filtriert dann unter Feuchtigkeitsabschluß in ein anderes Gefäß, das bereits mit dem Reagens beschickt ist, so bleibt die Reaktion aus, oder wird wesentlich schwächer.

¹⁾ Liebermann, B 22, 676 (1889).

²⁾ Entfernen von Alkohol durch Destillieren der Substanz mit Chinolin B 85, 1338 (1902). — Durch Kolophonium. Siehe S. 47.

³⁾ Arbeitsmethoden, 4. Aufl., 203. — Siehe Biltz, B 85, 1529 (1902).

⁴⁾ B 40, 2182 (1907).

⁵⁾ Am 14, 107 (1892).

Möglicherweise wird demnach das Kaliumbleijodid gelegentlich zur Darstellung völlig wasserfreier Flüssigkeiten Verwendung finden können

Über den Nachweis von geringen Wassermengen mittels der Bestimmung der kritischen Lösungstemperatur siehe Seite 133

Nachweis von Feuchtigkeit und Wasserbestimmung durch Zusatz von Calciumcarbid und Messung des entwickelten Acetylene Dupre, Analyst **31**, 213 (1906) — Durch Erhitzen mit Petroleum, Toluol oder Xylol und Messen des mit übergehenden Wassers Marcusson, Mitth Mat Prof **22**, 48 (1904) — **23**, 58 (1905) — Hoffmann, Woch f Brauerei, 1904, Nr 12 — Graefe, Braunkohle **3**, 681 (1906) — Aschman und Aiend, Ch Ztg **30**, 953 (1906) — Thoinet, Z ang **21**, 148 (1908) — Schwalbe, Z ang **21**, 400 (1908)

Zweites Kapitel

Kriterien der chemischen Reinheit und Identitätsproben. Bestimmung der physikalischen Konstanten.

Als „chemisch rein“ bezeichnen wir eine Substanz, wenn sie keinerlei durch die Methoden der Analyse nachweisbare Verunreinigungen enthält. Je nach der Richtung, in der sich die beabsichtigte Untersuchung erstreckt, ist ein verschieden hoher Grad der Reinheit vonnoten. So werden gewisse Verunreinigungen, z. B. ein wenig Feuchtigkeit, das Resultat einer Methoxylbestimmung kaum alterieren, während die Elementaranalyse dadurch vereitelt wird. Auf jeden Fall wird man trachten, die zu untersuchende Substanz tunlichst zu reinigen, als Kontrolle für das Vorliegen eines einheitlichen Körpers dienen dabei die physikalischen Konstanten. Erfahrungsgemäß zeigt fast jeder Körper, falls er nicht besonders zersetzlich ist, in krystallinischer Form einen bestimmten Schmelzpunkt, als Flüssigkeit konstanten Siedepunkt. Weitere wertvolle Daten können die Bestimmung der Löslichkeit resp. der kritischen Lösungstemperatur und des spezifischen Gewichtes geben.

Auf die anderen, im allgemeinen seltener in Frage kommenden, oder im chemischen Laboratorium schwieriger ausführbaren Untersuchungen physikalischer Eigenschaften braucht hier um so weniger eingegangen zu werden, als zur Ermittlung derselben vorzügliche Spezialwerke zur Verfügung stehen.

Erster Abschnitt

Schmelzpunktsbestimmung.

(Schmelzpunkt, Fusionspunkt = Smpt Sm F — Franz point de fusion = F
 — Engl melting point = M P — Italien punto di fusione = f, fusibile a, al
 fonde a = f a)

Allgemeine Bemerkungen ¹⁾

Die Bestimmung des Schmelzpunktes ist das meist verwerdete physikalische Kriterium für die Erkennung und Prüfung auf Reinheit der organischen Substanzen. Sie ist mit minimalen Substanzmengen, auf einfachste Weise und rasch ausführbar.

Die Art, wie im Laboratorium fast ausschließlich Schmelzpunktsbestimmungen ausgeführt werden, ist gewiß nicht die genaueste²⁾, aber für die Zwecke des Chemikers vollkommen ausreichend. Das meist angewandte Verfahren (näheres S 91 f.) besteht in der Beobachtung des Inhaltes eines die Substanz enthaltenden Capillarrohrchens, das an einer Thermometerkugel befestigt im Luft- oder Flüssigkeitsbade erhitzt wird.

Als Schmelzpunkt ist jener Moment (bzw jene Temperatur) anzusehen, wo die Substanz nach³⁾ der Meniscusbildung vollkommen klar und durchsichtig erscheint. Bei vollkommen reiner Substanz pflegt das „Schmelzintervall“ innerhalb eines oder höchstens zweier Grade zu liegen, falls die Substanz „unzersetzt“ schmilzt.

Fließende Krystalle. Gewisse Substanzen,⁴⁾ die im übrigen einen scharfen Schmelzpunkt besitzen, verflüssigen sich zu einer trüben, doppelbrechenden Schmelze, die erst bei weiterer Temperatursteigerung klar und isotrop wird. Zusatz eines Fremdkörpers drückt den Umwandlungspunkt herunter (Schenck).

Man nennt den Schmelzpunkt konstant, wenn sich derselbe durch weitere Reinigung der Substanz (Umkrystallisieren, Lösen und Wiederausfallen, Regeneration aus Derivaten usw.) nicht mehr verändern läßt. Man prüft auf Konstanz des Schmelzpunktes, indem man eine Probe der auskrystallisierten Substanz und eine Probe, welche durch weiteres Einengen der Mutterlauge erhalten wurde, vergleicht. Beide Proben müssen sich bei der gleichen Temperatur verflüssigen.

Manchmal ist es von Vorteil, beim Reinigen durch wiederholtes Umkrystallisieren das Lösungsmittels zu wechseln.

¹⁾ Siehe auch Wegscheider, Ch Ztg **29**, 1224 (1905)

²⁾ Landolt, Z phys **4**, 357 (1889)

³⁾ Einige Substanzen werden bereits vor dem Schmelzen vollkommen transparent, ohne zu erweichen. V Meyer und Locher, Ann **180**, 151 (1875) — Kachler, Ann **191**, 146 (1878) — Van Erp, Rec **14**, 37 (1896)

⁴⁾ Man kennt bereits über 100 derartige Substanzen. — Siehe weiteres S 101

Daß beim Umkrystallisieren aus Alkoholen partielle Veresterung eintreten kann, ist schon erwähnt worden¹⁾

Die Malachitgrünbase und einige andere Ammocarbinole werden z. B. schon durch Stehenlassen mit Alkoholen in der Kälte atheinifiziert. Daher kommt es, daß sich beim Umkrystallisieren dieser Basen aus Alkohol der Schmelzpunkt fortwährend ändert, meistens niedriger wird. So wird der Schmelzpunkt des Tetramethyldiammobenzhydrochlorids in der Literatur zu 96° angegeben, während die Base, aus alkoholfreien Mitteln (z. B. Ligroin) umkrystallisiert, bei 101 bis 103° schmilzt (O. Fischer).

Auch wenn die Möglichkeit der Bildung von physikalisch Isomeren gegeben ist, haben gewisse Substanzen, je nach der Darstellungsart und dem Lösungsmittel, aus dem die Krystalle erhalten wurden, oft innerhalb 10 und mehr Graden differierende Schmelzpunkte. Derartige Körper sind der β -Aminocrotonsäureester²⁾, der β -Phenylaminoglutaconsäureester³⁾ und dessen Anhydrid⁴⁾.

Das farblose Monoenol des Acetondioxalsäureesters⁵⁾ schmilzt fälschlicherweise bei 104°. Beim Umkrystallisieren oder einfachen Stehenlassen des festen Körpers sinkt der Schmelzpunkt durch Dienolbildung um 3–4°.

So schmilzt auch die β -Acetochlorogalaktose, wenn man das Rohprodukt aus Petroleumäther umkrystallisiert, bei 75–76°, nach dem Umkrystallisieren aus Äther bei 82–83°, lost man den Körper aber wieder in Petroläther und impft mit einer Spur des niedrig schmelzenden Präparates, so sinkt der Schmelzpunkt bis 77–78° und bei nochmaliger Wiederholung dieser Operation bis 76–77°⁶⁾.

Erhitzt man den sauren γ -Methylester der Cinchomeronsäure sehr langsam auf 154° und hält einige Zeit auf dieser Temperatur, so schmilzt derselbe und lagert sich in Apophyllensäure um, erhitzt man rascher, so tritt erst bei 172° Schmelzung ein (Kippel)⁷⁾.

Geringe, hartnäckig anhaftende Verunreinigungen, welche chemisch gar nicht nachweisbar sind, können oftmals den Schmelzpunkt wesentlich alterieren⁸⁾. So schmilzt beispielsweise durch Oxydation von Teer- oder Tierölpolen erhaltene Nicotinsäure immer um etwa 10 bis 15° niedriger als die synthetisch aus dem Cyanid oder die aus Nicotin erhaltene Substanz und man ist selbst durch oftmals wieder-

¹⁾ S. 24

²⁾ Behrend, B. 32, 544 (1899) — Knoevenagel, B. 32, 853 (1899)

³⁾ Besthorn u. Garber, B. 33, 3439 (1900)

⁴⁾ a. a. O. 3444

⁵⁾ Willstätter und Pummerer, B. 37, 3705, 3707 (1904)

⁶⁾ Skraup und Kremann, M. 22, 375 (1901) — E. Fischer und Armstrong, B. 35, 837 (1902) — Ähnliche Fälle werden auch von Pollak, M. 14, 407 (1893) berichtet — Siehe auch Pauly u. Neukam, B. 40, 3494, Ann. (1907) — Ellinger und Flamand, Z. physiol. 55, 21 (1908)

⁷⁾ M. 23, 239 (1902)

⁸⁾ Fittig, Ann. 120, 222 (1861) — Beilstein u. Reichenbach, Ann. 132, 818 (1864)

holtes Umkrystallisieren nicht imstande, den „richtigen“ Schmelzpunkt zu erreichen. Dies gelingt aber, wenn man die Saure über den Methylester und das Kupfersalz sorgfältig reinigt.

Ob die betreffende Verunreinigung den Schmelzpunkt herabdrückt oder erhöht, hängt von ihrem Charakter ab. Im allgemeinen pflegt sie den Schmelzpunkt herabzudrücken.

Wenn aber die Verunreinigung mit der Substanz isomorph ist und höheren Schmelzpunkt besitzt als diese, so kann auch die Mischung höher schmelzen als die reine Substanz.

Ein besonders charakteristisches und lehrreiches Beispiel hierfür bieten nach Brun¹⁾ Beobachtungen, die A. Piccinini²⁾ gemacht hat. Durch Abbau der Granatwurzelalkaloide erhielt er eine ungesättigte Saure von der Zusammensetzung $C_8H_{10}O_4$ (Smp 228°), also mit zwei doppelten Bindungen. Die endgültige Feststellung der Konstitution obengenannter Alkaloide hing jetzt von der Frage ab, ob jene Saure eine normale oder eine verzweigte Kette besaß. Im ersten Falle müßte die Saure durch Reduktion normale Korksäure (Smp 140°) liefern. Das erhaltene Produkt schmolz aber bei 160° und so wäre wohl fast jeder Chemiker der Meinung gewesen, daß nicht Korksäure vorliege. Der Schmelzpunkt fiel jedoch durch fünf Krystallisationen bis auf 125° und stieg dann durch drei weitere wieder auf 140°, so daß sich also der vorliegende Stoff wirklich als Korksäure erwies.

Oftmals schmelzen auch Saureamide³⁾, welche durch das zugehörige Ammoniumsalz, oder Ester, welche durch freie Saure⁴⁾ oder deren Salze⁵⁾, (bei Polycarbonsäuren) durch die entsprechenden sauren Ester verunreinigt sind, höher als die reinen Substanzen. Ebenso sinkt der Schmelzpunkt der Phthalonsäure mit zunehmender Reinigung von der leicht aus ihr entstehenden Phthalsäure, der Schmelzpunkt des o-Oxybiphenyls geht bei der fortgesetzten Reinigung desselben von seinen Isomeren von 80° auf 67° und 56° herunter⁶⁾, und das Camphen zeigt im reinsten Zustande den Schmelzpunkt 49°, während minder reine Fraktionen bei 55—56° und bei 71—72° verflüssigt werden⁷⁾.

So fand auch Peiger⁸⁾ den Schmelzpunkt des nicht ganz reinen Acetyl-1-Amino-2-Oxyanthrachinons infolge Gehaltes an Triacetat um 10—20° zu hoch liegend.

¹⁾ „Über feste Lösungen“ Samml. chem. und chem. techn. Vorträge von F. B. Ahrens, Bd. 6, 468 (1901). — Siehe auch Gazz. 24 (II), 80 (1904).

²⁾ Gazz. 29 (II), 111 (1899) und mündliche Mitteilung an Brun.

³⁾ Blau, M. 26, 96 (1905).

⁴⁾ Knoevenagel und Mottek, B. 37, 4472 (1904). — Hans Meyer, M. 28, 36 (1907).

⁵⁾ Willstätter und Pummerer, B. 37, 3744 (1904).

⁶⁾ Honigschmid, M. 22, 567 (1901).

⁷⁾ Wallach, B. 25, 919 (1892). — Siehe ferner Epstein, Ann. 281, 32 (1885). — Jacobson, Franz und Honigsberger, B. 36, 4073, Ann. (1903).

⁸⁾ J. pr. (2) 18, 143 (1878).

Der Schmelzpunkt der Jodsalicylsäure wird durch einen Gehalt an Diodsalicylsäure erhöht ¹⁾

Substanzen, welche sich beim Schmelzen verändern (durch Anhydridbildung²⁾, Kohlendioxydabspaltung usw.) zeigen auch oftmals einen charakteristischen „Zersetzungspunkt“. Meist ist aber in solchen Fällen der Beginn des Sichtbarwerdens der Reaktion von der Schnelligkeit des Erhitzens sowie von der Temperatur abhängig, bei welcher die zu untersuchende Substanz in das Luft- oder Flüssigkeitsbad eingebracht wurde. So ist der Schmelzpunkt der Hydrazone und Osazone,³⁾ ebenso der Chloroplatinate⁴⁾ in hohem Grade von der Schnelligkeit der Temperatursteigerung abhängig, man erhält nur beim raschen Erhitzen vergleichbare Resultate.

Es ist in solchen Fällen unerläßlich, der Schmelzpunktsangabe die „Badtemperatur“ und die Angabe, um wieviel Grade pro Minute die Temperatur erhöht wurde, beizufügen.

Die Verlässlichkeit der Schmelzpunktsbestimmung läßt auch bei vielen Amlsäuren, welche dabei unter Wasserabspaltung in die Anile übergehen,⁵⁾ bei Orthodicarbonsäuren, welche Anhydride liefern,⁶⁾ bei Diamiden, aus denen Imide entstehen usw., im Stiche.

Man untersucht in solchen Fällen zweckmäßig das beim Schmelzen entstehende Anhydriodprodukt, nach eventueller nochmaliger Reinigung.

Krystallwasser (-Alkohol usw.) haltige Substanzen sind vor der Schmelzpunktsbestimmung zu trocknen. Manche Substanzen zeigen übrigens im getrockneten und im Krystallwasser (usw.) haltigen Zustände verschiedene, charakteristische Schmelzpunkte, oder sind überhaupt nur mit Krystallwasser usw. in nicht amorphem oder überhaupt festem Zustande zu erhalten, wie z. B. das Colchicin, welches nur als Chloroformverbindung krystallisiert,⁷⁾ der Chehdamsäurediäthylester, der wasserfrei flüchtig ist.⁸⁾ Viele Betaine sind in krystallwasserwasserfreiem Zustande enorm hygroskopisch.

Über die Schmelzpunktsbestimmung solcher hygroskopischer Substanzen siehe S. 104.

In vielen Fällen kann man auf das Vorliegen eines Substanzgemisches schließen, wenn der Schmelzpunkt „unscharf“ ist d. h.

¹⁾ Demole, B. 7, 1439 (1874)

²⁾ Z. B. Baeyer und Villiger, B. 37, 2862 (1904) — Windaus und Stein, B. 37, 3705, Anm. (1904) — Nolting und Philips, B. 41, 584 (1908) — Berthelm, B. 41, 1855 (1908)

³⁾ E. Fischer, B. 20, 826 (1887), B. 23, 1583 (1890) — Beythien u. Tollens, Ann. 255, 217 (1890) — Franke u. Kohn, M. 20, 888 Anm. (1899) — E. Fischer, B. 41, 74 (1908)

⁴⁾ Epstein, B. 20, 163, Anm. (1887) — Pechmann und Mills, B. 37, 3835 (1904)

⁵⁾ Kerp, B. 30, 614 (1897)

⁶⁾ Weidel und Heitzig, B. 6, 1876 (1885) — Graebe, Ann. 238, 321 (1887) — B. 29, 2802 (1896) — Bredt, Ann. 292, 118 (1896) — Siehe auch Anm. 7 der vorigen Seite

⁷⁾ Zeissel, M. 7, 568 (1886)

⁸⁾ Hans Meyer, M. 24, 204 (1903)

sich über ein großes Schmelzintervall erstreckt, doch wird man auch bei reinen Körpern oftmals ein dem klaren Schmelzen vorhergehendes Sintern oder starkes Schrumpfen und Anlegen der Substanz an eine Seite der Rohrenwand, Farbenänderung oder Dunkelfärbung beobachten, Begleiterscheinungen, welche für die betreffende Substanz charakteristisch sein können

Ausführung der Schmelzpunktsbestimmung im Capillarröhrchen

Erfordernisse 1 Die Capillarrohren müssen rein und trocken sein und sollen aus resistentem Glase hergestellt werden. Ihr inneres Lumen beträgt $\frac{3}{4}$ —1 mm, die Wand des Röhrchens sei nicht zu dick. Man erhält passende Röhrchen, wenn man ein ca. 5 mm weites Glasrohr unter fortwährendem Drehen über dem entleuchteten Bunsenbrenner bis zum Weichwerden erhitzt und unter fortgesetztem Drehen außerhalb der Flamme auszieht. Auf dieselbe Weise werden dann aus einem massiven Glasstabe Fäden gezogen, die so dick sind, daß sie eben in die Capillarrohren passen.

Zum Gebrauche werden die Röhrchen in einer Länge von etwa 3 cm mittels einer scharfen Feile abgetrennt, wobei darauf zu achten ist, daß eine gerade Schnittfläche entsteht, weil sonst das Einfüllen der Substanz sehr erschwert wird. Das eine, eventuell das engere Ende des Röhrchens wird zugeschmolzen, wobei dasselbe sich nicht biegen darf, dann sucht man einen passenden Glasfaden aus, der sich anschließend bis auf den Boden der Capillare einschieben läßt.

Man erhitzt in einem Paraffinöl- oder besser Schwefelsäurebade, gelegentlich auch in Diphenylamin

Als zweckmäßige Badflüssigkeiten für Schmelzpunktsbestimmungen empfiehlt ferner Heyward Scudder¹⁾ eine Mischung von 7 Gewichtsteilen Schwefelsäure (sp. Gew. 1.84) und 3 Teilen Kaliumsulfat, welche bei Zimmertemperatur flüssig bleibt und oberhalb 325° siedet, sowie eine Mischung von 6 Teilen Säure mit 4 Teilen Sulfat (Smp. 60—100°, Siedep. über 365°). Für noch höhere Temperaturen kann geschmolzenes Chlorzink benutzt werden, oder Silber- resp. Kalium-Natriumnitrat.

Die trockene, in einer Achatschale fein geriebene Substanz wird nun dadurch eingefüllt, daß man durch Eintauchen des offenen Capillarenendes in die aufgetauchte Substanz ein wenig derselben aufnimmt und dann mittels des Glasfadens auf den Grund des Röhrchens schiebt, dort feststampft und diese Operation wiederholt, bis sich eine 2 mm hohe Schicht im Röhrchen befindet.

Mittels eines Tropfens Gummilösung oder ein wenig Speichel klebt man nun das Röhrchen dergestalt an das Ende eines kontrollierten Thermometers, daß sich die Substanz in der Höhe der möglichst kurzen Quecksilberkugel befindet. Das Röhrchen muß rechts oder links der Skalenenteilung angebracht werden.

¹⁾ Am Soc. 25, 161 (1903)

Hinter den Schmelzpunktsapparat stellt man einen Schmelztefligsbrenner und beobachtet als Schmelzpunkt den Moment, in dem der Capillareninhalt durchsichtig wird, resp sich Meniscusbildung zeigt

Vor jeder Schmelzpunktsbestimmung von Substanzen mit noch unbekannten Eigenschaften untersuche man das Verhalten einer kleinen Probe beim Erhitzen auf dem Platinspatel. Dadurch wird man nicht nur einen ungefähren Anhaltspunkt für die zu erwartende Höhe der Schmelztemperatur erhalten, man wird vor allem auch erkennen ob die Substanz etwa explosive Eigenschaften besitzt. Denn schon die geringen Mengen Substanz, welche in das Capillarrohrchen gefüllt werden, können zu einer Zertrümmerung des ganzen Apparates führen¹⁾. Bei der Untersuchung explosiver Substanzen hat man nach S 103 zu verfahren.

Die meistverwendeten Apparate zur Schmelzpunktsbestimmung sind diejenigen von Anschütz und Schultz und von Roth, der erst seit kurzem beschriebene Apparat von J Thiele sei besonders empfohlen

Schmelzpunktsapparat von R Anschütz und G Schultz²⁾

Der Apparat (Fig 56) besteht aus einem Kolben von ca 250 ccm Inhalt, in dessen Hals ein 10 cm langes Reagenstrohr von ca 15 mm leichter Weite derauf eingeschmolzen ist, daß dessen unteres Ende etwa 5 mm vom Boden des Kolbens abhebt

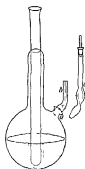


Fig 56

Der Kolben ist mit der Tubulatur a versehen, in welche die Rohre b oder c eingeschliffen ist. Durch die Tubulatur füllt man den Kolben zur Hälfte mit konzentrierter Schwefelsäure. Das Rohrchen c kann mit Chlorcalcium gefüllt werden.

Thermometer und angefügtes Schmelzpunktrohrchen werden vermittels eines eingekerbten Korkes dierart in dem Reagenstrohre befestigt, daß die Thermometerkugel sowie die in gleicher Höhe befindliche Substanz, ohne an irgend eine Seite der Gefäßwand anzuheben, sich einige Millimeter über dem Boden der Epruvette, andererseits aber vollständig unterhalb des Schwefelsäureniveaus befinden.

Der Apparat wird, etwa auf einem Asbestdrahtnetze langsam erhitzt, nachdem man sich vorher jedesmal genau davon überzeugt hat, daß das Röhrchen b nicht verstopft, und daß somit jede Explosionsgefahr ausgeschlossen ist.

Die Schwefelsäure bedarf erst nach vielen Monaten einer Erneuerung. Man kann in diesem Luftbade Schmelzpunkte bis zu 290° C, im Notfall bis ca 300° C beobachten. Für höhere Temperaturen verwendet man eine der S 91 angeführten Badflüssigkeiten.

¹⁾ Curtius, J pr (2) 76, 386 (1907)

²⁾ B 10, 1800 (1877)

Apparat von C. F. Roth¹⁾,

eine Abart des vorigen, liefert direkt (nahezu) korrigierte Schmelzpunkte

In einem Rundkolben a (Fig 57) von 65 mm Durchmesser und mit 20 cm langem, 28 mm weitem Halse b ist ein 15 mm weites Glasrohr c bis 17 mm vom Boden des Rundkolbens eingelassen. Dieses Rohr ist unten geschlossen, oben mit dem Kolbenhalse b verschmolzen. Bei d ist ein 11 mm weiter Tubus eingelassen, welcher seitlich eine runde Öffnung besitzt. In diesen Tubus paßt ein eingeschliffener, hohler Glasstopfen e, an welchem sich ebenfalls eine seitliche Öffnung befindet.

Vor dem Gebrauche wird der Kolben a durch den Tubus mit konzentrierter farbloser Schwefelsäure etwa bis zur Marke f gefüllt, dann wird der Stopfen e so eingefügt, daß die beiden seitlichen Öffnungen von e und d korrespondieren.

Wird nun erhitzt, so steigt die Badflüssigkeit in b in die Höhe, und so befindet sich ein in c eingeführtes Thermometer bis ca. 280° in einem von heißer Schwefelsäure umschlossenen Luftbade.

Die verhältnismaßig große Säuremenge im Apparate bietet den Vorteil, eine Überhitzung vollständig zu verhindern, hingegen lassen sich in diesem Apparate kaum höhere Temperaturen als 250° C erzielen.²⁾

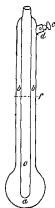


Fig 57

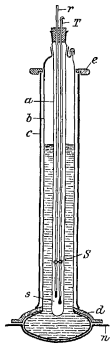


Fig 58

Landsiedl³⁾ hat den Apparat

noch durch Zufügen eines Glasschutzmantels modifiziert (Fig 58). Es wird hierdurch das leichtere Erzielen höherer Temperaturen ermöglicht.

Apparat von Landsiedl

Die zur Aufnahme des Thermometers T und des Capillarrohrens dienende etwa 25 cm lange und 15 mm weite unten geschlossene Glasrohre a ist mittels Schliffs in den bis zu $\frac{2}{3}$ seiner Höhe mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllten Kolben eingesetzt, dessen Körper zur Erzielung einer möglichst großen Heizfläche eine hensenförmige Ge-

¹⁾ B 19, 1970 (1886) — Siehe auch Houben, Ch Ztg 24, 538 (1900)

²⁾ Ann 276, 342 (1893) bespricht Hesse die Vorzüge dieses Apparates

³⁾ Ost Ch Ztg 8, 276 (1905) — Ch Ztg 29, 765 (1905)

stalt hat. Die Verbindung des Kolbeninneren mit der äußeren Luft wird entweder durch einen kleinen mit einer Kappe oder mit angeschliffener Chlorcalciumrohre versehenen Tubus oder durch eine am Schliffe der Rohre a angebrachte und mit einem kleinen Loche im Halse des Kolbens b korrespondierende Einkerbung vermittelt. Diese letztere Einrichtung gestattet, während der Apparat nicht benutzt wird, die Schwefelsäure vollständig von der äußeren Luft abzuschließen, erfordert aber selbstverständlich eine gewisse Aufmerksamkeit, da das Öffnen und Offenhalten des Verschlusses beim Anwärmen des Apparates nicht übersehen werden darf. Der Körper des Kolbens ist etwa bis zur Hälfte in ein engmaschiges, starkes Drahtnetz n sorgfältig eingebettet und in seiner oberen Hälfte zur möglichsten Vermeidung von Wärmeverlust mit einer Hülle d aus Asbestpappe bedeckt, auf welcher der dem gleichen Zwecke dienende, oben durch einen Deckel e verschlossene Gaszylinder c ruht.

Zum Festhalten der oben trichterförmig erweiterten Capillarrohren dient die ungefähr 4 mm weite Glasrohre r. Ihr unteres Ende ist etwas abgeschrägt und bis auf eine Öffnung von etwa 2 mm zugeschmolzen, so daß das Schmelzpunktsbestimmungsrohrchen, welches man von oben bei m in sie gleiten läßt, nicht durchfällt, sondern mit seinem erweiterten Ende darinnen hängen bleibt, wobei es infolge der Stellung der Öffnung eine schräge, dem Thermometergefäße zustrebende Lage einnimmt. Die richtige Einstellung des Schmelzpunktsbestimmungsrohrchens ist leicht durch Verschieben bzw. Drehen der Robie r zu bewirken. Thermometer und Einführungsrohre r werden in ihrem unteren Teile durch einen dünnen Ring aus Spiraldraht s, der einfach darüber geschoben wird, zusammengehalten, so daß stets eine korrekte Einstellung des Schmelzpunktsrohrchens gesichert ist. Will man die Bestimmung im Rohrchen ausführen, so stellt man sich dieses etwas länger her und schmilzt es im oberen Drittel zu. Die Entfernung der Rohrchen aus dem Apparate erfolgt höchst einfach und rasch in nie versagender Weise mittels eines entsprechend langen Zundholzspanes, welchen man, nachdem man sein unteres, zugespitztes Ende zweckmäßig etwas befeuchtet hat, durch die Rohre r unter leichtem Drucke und drehend in die Capillare einführt, so daß diese daran haften bleibt und mit herausgezogen werden kann.

Will man die gewöhnlichen aus Eprovettenglas hergestellten zylindrischen Capillarrohren verwenden, so wird die Rohre r mit einem etwa 4 mm von ihrem unteren, etwas ausgezogenen Ende abstehenden Napfchen versehen, welches das eingeführte Capillarrohren auffängt. Da leicht mehrere Einführungsrohren angebracht werden können, so ist auch die Möglichkeit zu Parallelversuchen gegeben. Die Einführungsrohren verhindern auch nicht die Befestigung von Schmelzpunktsbestimmungsrohrchen in der sonst üblichen Weise am Thermometer.

Zur Ausführung einer Bestimmung heizt man den Apparat an,

und laßt zu gelegener Zeit das mit der Substanz beschickte Röhrchen in den Apparat gleiten, stellt durch Verschieben von *r* richtig ein, und beobachtet mit Hilfe der Lupe, und zwar in der Regel am besten bei seitlicher Beleuchtung, das beginnende Schmelzen. Die Einführung des Röhrchens kann bei einer dem Schmelzpunkte der Substanz sehr nahe liegenden Temperatur erfolgen, da es nur wenige Sekunden dauert, bis das Röhrchen die Temperatur der Umgebung angenommen hat (So begann z. B. bei 234° schmelzendes Phthalimid in dem auf 235° erwärmten Apparate in 8—10 Sek. zu schmelzen). Ist eine Bestimmung gemacht, so kann das Schmelzröhrchen in der angegebenen Weise sofort entfernt und — bei derselben Substanz, nachdem man den Apparat etwas unter die Schmelztemperatur hat abkühlen lassen, bei Untersuchung einer höher schmelzenden Substanz sofort oder später — durch ein anderes ersetzt werden, so daß sich rasch und ohne störende Zustandsänderung des Apparates eine Anzahl von Bestimmungen ausführen laßt.

Apparat von Johannes Thiele

Außerordentlich praktisch und bequem ist ein von J. Thiele¹⁾ angegebener Apparat.

Derselbe besteht aus einem Rohre von ca. 2 cm Weite und 12 cm Länge, an das ein Bogen von 1 cm Weite so angesetzt ist, daß er das untere Ende des Rohres mit der Mitte verbindet.

Zum Gebrauche füllt man so viel Schwefelsäure (oder für sehr hochschmelzende Substanzen eine der S. 91 angegebenen Heizflüssigkeiten) ein, daß sie die obere Mundung des Bogens gerade sperrt, wenn das Thermometergefäß sich etwa in der Mitte zwischen den Schenkeln des Bogens befindet. Erhitzt man jetzt die Krümmung des Bogens, so beginnt die Schwefelsäure in dem Apparate zu zirkulieren, wie das Wasser in einer Warmwasserheizung, in dem Rohre bewegt sie sich dabei von oben nach unten. Infolgedessen schmelzen die im oberen Teile der

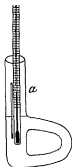


Fig. 59

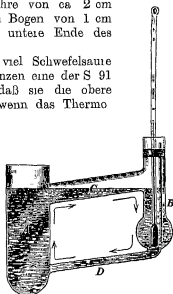


Fig. 60

¹⁾ B. 40, 996 (1907) — Zu beziehen von Karl Kramer, Freiburg i. Br. — Die Firma Heihaus, Hanau, liefert jetzt auch diesen Apparat aus Quarzglas.

mittels eines Schwefelsauretröpfchens an das Thermometer geklebten Capillare haftenden Substanzstaubchen früher als die Hauptmasse und geben so in erwünschtester Weise zu erkennen, wann man in die Nahe des Schmelzpunktes gelangt ist

Der Apparat arbeitet viel gleichmäßiger als alle anderen ohne mechanischen Rührer, er heizt sich sehr schnell an, geht fast gar nicht nach, und kühlt sehr schnell wieder ab

Diels¹⁾ empfiehlt, das Rohr A noch um ca 10 cm zu verlängern

Es sei übrigens bemerkt, daß, wie aus umstehender Abbildung des Olbeigischen Apparates (Fig 60) hervorgeht, das Prinzip dieses Verfahrens schon lange bekannt war²⁾

Schmelzpunktsbestimmung farbiger oder gefärbter Substanzen

Farbige Substanzen oder solche, welche beim Erhitzen dunkel werden, zeigen oftmals das gewöhnliche Kriterium des Schmelzens, das Durchsichtigwerden, nur unvollkommen. Da in solchen Fällen auch die Meniscusbildung nicht leicht zu beobachten ist, so empfiehlt J Piccard³⁾ folgendermaßen zu verfahren (Fig 61)



Fig 61

Eine gewöhnliche Glasröhre wird 2—3 cm vor ihrem Ende trichterförmig verengt, weiter unten capillar ausgezogen und an dieser Stelle U-förmig gebogen. Man bringt etwas von der Substanz durch den weiten Schenkel hinein, erhitzt sie zum Schmelzen, so daß sich unten an der Biegung, da wo die Röhre anfängt, capillar zu werden, ein kleiner Pfropfen (d) bildet, dann bringt man noch ein Tropfen Quecksilber auf die Substanz (c), schmilzt den weiten Schenkel an der vorher verengten Stelle zu und läßt den dünnen langen Schenkel offen. Über der Substanz befindet sich nun ein großer Luftbehälter (b). Man befestigt mit einem Kautschukring die Capillarrohre am Thermometer, so daß die Substanz in die Mitte der Thermometerkugel, der Luftbehälter unter das Niveau des Paraffinbades zu stehen kommt, und erhitzt das Bad im Becherglase unter Umrühren. In dem Augenblicke, wenn die Substanz schmilzt, wird sie durch die zusammengedrückte Luft des Behälters mit Kraft in die Capillarrohre hinaufgeschnellt.

Kratschmer⁴⁾ empfiehlt ein ähnliches Verfahren für Fette, ebenso Zaloszynecki⁵⁾

¹⁾ Privatmitteilung

²⁾ Repeit anal Ch 1886, 95

³⁾ B 8, 688 (1875)

⁴⁾ Z anal 21 390 (1882)

⁵⁾ Ch Ztg 14, 780 (1890)

Schmelzpunktsbestimmung von hochschmelzenden und sogenannten unschmelzbaren Verbindungen ¹⁾

Substanzen, welche vor dem Schmelzen sublimieren oder sich unter Abspaltung von Wasser, Salzsäure usw. zersetzen, müssen in beiderseits zugeschmolzenen Capillarrohren erhitzt werden.

Über geeignete Badflüssigkeiten siehe S 91.

Zur Schmelzpunktsbestimmung wird die Substanz erst in die Heizflüssigkeit bzw. das Luftbad gebracht, wenn eine dem Schmelzpunkte nahegelegende Temperatur — wie durch einen Vorversuch zu ermitteln — erreicht ist.

Als Apparat dient eine weite Eprovette von schwer schmelzbarem Glase, in welcher sich der übliche Glasrührer befindet (Fig 62). Zum Vermeiden einer Überhitzung ist es nötig, eine dicke, mit kreisrundem Ausschnitte versehene Asbestplatte von unten über das Erhitzungsrohr bis wenig über das Niveau der Thermometerkugel zu schieben.

Hat man die Schmelztemperatur nahezu erreicht — man mißt die Badtemperatur mit einem zweiten Thermometer — dann führt man die mittels einer Platindrahtschlinge an das Thermometer befestigte ²⁾ in der beiderseits zugeschmolzenen Capillare befindliche Substanz ein, oder man befestigt die Capillare an einem separaten Schieber, der durch dieselbe Korkbohrung geht wie das Thermometer und dicht an letzterem anhegt.

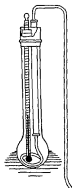


Fig 62

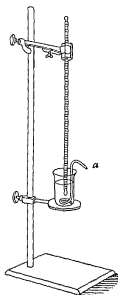


Fig 63

Zieht man es vor, in einem Luftbade ³⁾ zu arbeiten, das mittels einer Metall-Legierung (Wood oder Rose) erwärmt wird, so bringt man ein wenig Asbest auf den Boden der Eprovette, die nur wenig in das Metallbad eintauchen darf, und wirft bei der geeigneten Temperatur — die durch das in der Eprovette hängende Thermometer angezeigt wird — das Substanzröhrchen ein.

¹⁾ Graebe, Ann 263, 19 (1891) — A Michael, B 28, 1829 (1895) — B 39, 1913 (1906).

²⁾ Um den Platindraht fest haften zu machen, setzt man 2—3 cm über der Thermometerkugel ein Glasstückchen an, welches dann das Herabrutschen des Drahtes verhindert.

³⁾ Ein Doppelluftbad mit äußerem Quarzkolben, der direkt erhitzt werden kann, haben Kutscher und Otori empfohlen, s S 104.

Die Füllung hat derart zu geschehen, daß die Substanz nicht bis ganz an das untere Ende der Capillare heruntergestampft wird, vielmehr sich unter derselben noch ein mehrere Millimeter hoher luftgefüllter Raum befindet. Die Capillare wird an beiden Enden zugeschmolzen. Substanzen, die leicht dissoziieren, z. B. Chlorhydrate, die leicht ihre Salzsäure abgeben, schmilzt man in ein mit dem entsprechenden Gase gefülltes U-Röhrchen von 2—3 mm dm ein ¹⁾

Hochschmelzende Substanzen untersucht man auch oft einfach in einem Becherglaschen, das mit Paraffin, Diphenylamin oder Silbernitrat beschickt wird und benutzt zur Temperaturregelung einen Rührer (Fig. 63)

Schmelzpunktsbestimmung von Substanzen, die bei hoher Temperatur luftempfindlich sind,

nimmt Tafel²⁾ im Vakuum vor. Ein dünnwandiges, 10 cm langes Glasrohr von ca. 5 mm äußerer Weite wird in der Mitte zur Capillare gewöhnlicher Weite ausgezogen und abgeschmolzen, wodurch man zwei Bestimmungsrohre erhält. Nach dem Einfüllen der Substanz wird das offene weite Rohrende mit der Pumpe verbunden und nach einer Minute die Capillare möglichst nahe dem weiten Ende abgeschmolzen.

Schon früher hat Goldschmidt³⁾ Schmelzpunktsbestimmungen vorgenommen, bei denen während der ganzen Dauer des Versuches die Capillare mit der Wasserluftpumpe verbunden blieb.

Schmelzpunktsbestimmung sehr niedrig schmelzender Substanzen ⁴⁾

Man setzt in die eine Durchbohrung des Stopfens eines stark wandigen, 3—6 cm weiten, 15—30 cm hohen Zylinders, dessen Boden in einer kugelförmigen Erweiterung besteht, ein Weingeistthermometer mit am Gefäß befestigtem, beiderseits zugeschmolzenem Capillarrohren, welches die flüssige Substanz enthält, und in eine zweite Durchbohrung ein weites, gebogenes Glasrohr. Dieses kommuniziert zunächst mit einem Druckregulator und letztere mit einer Pumpe.

Beim Gebrauche gibt man in den Zylinder einige Kubikzentimeter flüssigen Schwefeldioxyds, in welches dann die Thermometerkugel eintaucht, und evakuiert nun mit der gut schöpfenden Luftpumpe, deren Wirkung man durch langsames Schließen der Regulierhahne allmählich steigert, um das immer weniger verdampfende Schwefeldioxyd ohne anfängliches Überschlendern stark abkühlen zu lassen. Das Thermometer sinkt selbst bei warmem Zimmer rasch

¹⁾ Riban, Bull. (2) 24, 14 (1875) — Schützenberger, Traité de chimie générale I, 86 (1880)

²⁾ Ann. 301, 305, Ann. (1898) — Tafel und Dodt, B. 40, 3753 (1907)

³⁾ M. 9, 769, (1888)

⁴⁾ Krafft, B. 15, 1694 (1882)

auf -40 bis -50° und darunter Um die Substanz, die mittlerweile erstarrt sein wird, beobachten zu können, befestigt man den Zylinder mit Hilfe eines großen durchbohrten Stopfens in einem entsprechend weiten Stehzyylinder, so daß er in diesem freischwebt, und gibt in den abgeschlossenen Zwischenraum einige Tropfen Alkohol.

Durch allmähliches Öffnen der Reguierhahne läßt man den Druck im Apparate und somit auch den Siedepunkt und die Temperatur des Schwefeldioxyds nach und nach steigen, kann auch durch passende Hahnstellung die Temperatur minutenlang in der gleichen Tiefe halten, und die erste Schmelzpunktsbestimmung durch wiederholtes Fallen- und Steigenlassen der Temperatur kontrollieren. Die Ablesung wird fast noch sicherer, wenn man das Thermometer nicht unmittelbar in das Schwefeldioxyd eintauchen läßt, sondern zunächst in eine teilweise mit Alkohol gefüllte Glasröhre einsetzt.

Noch weit größere Temperatur-Intervalle hat man natürlich zur Verfügung, wenn man das Schwefeldioxyd durch filtrierte flüssige Luft ersetzt.

Schmelzpunktsbestimmung niedrig schmelzender Körper mittels Luftthermometer E. Haase, B 26, 1052 (1893)

Anwendung eines Konstantan-Kupferpaares und Galvanometers, Guttman, Proc 21, 206 (1905)

Zur Schmelzpunktsbestimmung klebriger Substanzen,

die sich schwer in ein Capillarrohren bringen lassen, kann man nach Kuhara und Chikashigé¹⁾ die Substanz zwischen den beiden Halften eines Deckglaschens zerdrücken, die man in ein ungebogenes und, wie die Fig 64 zeigt, ausgeschnittenes Platinblech klemmt, das an das Thermometer gehängt wird. Im Momente des Schmelzens wird das Deckglaschen durchsichtig. Als Luftbad dient ein Becherglaschen, das vermittels eines Korkes und Thermometers in ein größeres, mit Schwefelsäure gefülltes Becherglas gehängt wird.

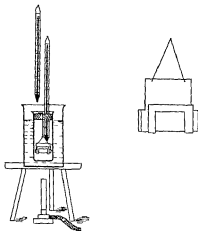


Fig 64

¹⁾ Am 23, 230 (1900) — Vgl. auch Schweizer Wochenschr f Pharm 1900, 107

Schmelzpunktsbestimmung von Substanzen mit salbenartiger Konsistenz

Außer der oben beschriebenen Methode von Kuhara und Chikashigé dienen zur Schmelzpunktsbestimmung von Fetten und ähnlichen niedrig schmelzenden Substanzen namentlich noch folgende Verfahren

Verfahren von Le Sueur und Crossley¹⁾ (Fig 65)

Die Methode gründet sich darauf, daß Flüssigkeiten das Phänomen der Capillarität zeigen, während dies feste Körper nicht tun. In ein kleines dünnwandiges Glas A von etwa 75 mm Länge und 7 mm Weite wird eine feine Capillare B gebracht, deren Durchmesser nicht mehr als $\frac{3}{4}$ mm betragen darf, und die an beiden Enden offen ist. Dann wird von der zu untersuchenden Substanz so viel eingefüllt, daß das untere Ende der Capillare davon umgeben ist. Das Ganze wird mit zwei Gummibändern an ein Thermometer befestigt und in einem Wasserbade unter Umrühren langsam erwärmt. Als Schmelzpunkt wird derjenige Punkt notiert, bei dem man Flüssigkeit in der Capillare aufsteigen sieht.

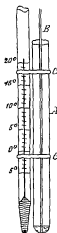


Fig 65

Verfahren von Kopp²⁾ und Cook³⁾

Die Substanz wird auf ein Deckglaschen und letzteres auf Quecksilber gebracht, das in einem Kolbchen erwärmt wird (Cook). Man ruht mit einem Thermometer um, an welchem auch der Schmelzpunkt abgelesen wird, oder man bringt einfach die zu untersuchende Probe auf in offener Schale befindliches Quecksilber und bedeckt mit einem aus dünnem Glase geblasenen Trichterchen, um den Luftwechsel und die Abkühlung von außen her zu verhüten.

Verfahren von Vandenvyve: *Ann chim anal appl* 13, 397 (1899). — Verfahren von Cross und Bevan: *Soc* 41, 111 (1882). — Verfahren von Ebert: *Ch Ztg* 15, 76 (1891). — Verfahren von Pohl: *Wien Akad Sitzb* 6, 587 (1861). Andere, namentlich für technische Zwecke dienende Methoden siehe Benedikt, *Anal der Fette und Wachsarten*, 3 Aufl., S 96 ff.

Ledden Hulsebosc⁴⁾ bringt die Substanz in ein auf Wasser schwimmendes uhliglasförmiges Aluminumschälchen und beobachtet mit der Lupe

¹⁾ *Soc chem Ind* 17, 988 (1898)

²⁾ *B* 5, 645 (1872)

³⁾ *Proc* 18, 74 (1896)

⁴⁾ *Ztschr Kryst* 1, 97 (1887). — Ein heizbares Mikroskop hat Siedentopf, *Z Elektr* 17, 593 (1906) angegeben.

⁵⁾ *Ph C-H* 87, 231 (1892)

Schmelzpunktsbestimmung unter dem Mikroskope

Sehr geringe Substanzmengen werden nach Lehmann¹⁾ und Loviton²⁾ unter dem mit heizbarem Objektisch versehenen Mikroskope untersucht

Nach V Goldschmidt³⁾ liefert die Untersuchung von aus unterkühltem Schmelzflusse erstarrenden Substanzen mittels des Mikroskopes wertvolle Ergebnisse. Die Erscheinungen „sind so mannigfaltig und so charakteristisch verschieden, daß es sich empfehlen dürfte, diesen einfachen Versuch, der sich in kürzester Zeit und mit einem Minimum von Substanz ausführen läßt, als qualitative Reaktion zur Unterscheidung organischer Verbindungen zu benutzen. Wird es auch nicht gelingen, alle unzersetzt schmelzbaren Verbindungen unter sich zu unterscheiden, so wird man sie doch in Gruppen trennen können, in denen eventuell eine Schmelzpunktsbestimmung oder eine Verbrennung zur genauen Bestimmung ausreicht.“

Seither hat sich namentlich Vorländer⁴⁾ mit der Untersuchung organischer Verbindungen nach dieser Richtung, speziell in Rücksicht auf das Auftreten anisotroper flüssiger Phasen (fließenden Krystalle) beschäftigt.

Die Resultate dieser Forschungen lassen sich in folgende Sätze zusammenfassen:

1 Substanzen, die beim Schmelzen oder beim Erstarrten den kristallinisch-flüssigen Zustand annehmen — es sind ihrer über hundert bekannt — finden sich besonders bei vielen Arten von Benzolderivaten, und zwar bei

Stickstofffreien Verbindungen	Stickstoffhaltigen Verbindungen	Kombiniert mit
Carbonsäuren — COOH	Azoverbindungen — N = N —	— O CH ₃ — O C ₂ H ₅
α -ungesättigte Säuren und Säureester — C = C COOH(R)	Azoxyverbindungen — N — N — \ O /	— O C ₂ H ₅ — O CO CH ₃
Methylketone — C O CH ₃	Arylidenamine und Azine — C = N —	— O CO C ₂ H ₅ — O COO C ₂ H ₅
α -ungesättigte Ketone — C = C C OR		
ungesättigte Phenoläther — C = C —	Arylidenoxamine — C — N — \ O /	— NH ₂ — N(CH ₃) ₂
Cholesterin- (Phytosterin ⁵⁾) Derivate — C = C —	Nitrile — C \equiv N	— NO ₂ — C ₂ H ₅

¹⁾ Siehe S 100, Anm. 4)

²⁾ Bull. (2) 44, 613 (1885)

³⁾ Verh. d. nat. med. Ver. Heidelberg N F 5, 2 Heft (1893) — Ztschr. Kryst. 28, 169 (1897)

⁴⁾ B 89, 803 (1906), 40, 1415, 1970, 4527 (1907) — Vorländer und Gahren, B 40, 1966 (1907) — Z. phys. 57, 357 (1907)

⁵⁾ Jäger, Koninkl. Akad. Amsterdam 1907, 481, 483

2 Der krystallinisch-flüssige Zustand ist abhängig von der chemischen Konstitution, folgende Faktoren wurden als maßgebend nachgewiesen

- a) Alkylierung und Acylierung der Hydroxyle,
- b) Gegenwart ungesättigter Gruppen, C O, C C, C N, N N usw ,
- c) Parastellung der in der oben gegebenen Tabelle angeführten Gruppen

3 Der Dimorphie und Polymorphie bei krystallinisch-festen Substanzen ist das Vorkommen der krystallinisch-flüssigen Phasen insofern an die Seite zu stellen, als die Bildung der labilen krystallinischen Modifikation im flüssigen wie im festen Zustande von der Unterkühlung der Substanzen abhängt

4 Es gibt auch Substanzen, die zwei verschiedene krystallinisch-flüssige Phasen nebeneinander oder mehrere krystallinisch-feste Phasen bilden

5 Bei der Bildung mehrerer krystallinisch-fester Modifikationen ist im Gegensatz zu den krystallinisch-flüssigen keine bestimmte Beziehung zur chemischen Konstitution zu erkennen

Weiteres über krystallinisch-flüssige Substanzen und eine vollständige Literaturübersicht siehe Vorländer, Samml chem und chem-techn Vorträge von F B Ahrens, 12, Heft 9/10 (1908)

Schmelzpunktsbestimmung mittels des elektrischen Stromes

Lowe hat zuerst vorgeschlagen¹⁾, zur Schmelzpunktsbestimmung die Tatsache zu verwerten, daß der elektrische Strom eines schwach wirkenden Elementes bei geschlossener Kette einen in den Kreis eingeschalteten kleinen elektromagnetischen Wecker in Tätigkeit versetzt. Wird dagegen bei geschlossener Kette ein Platindraht mit einer den elektrischen Strom nicht leitenden Substanz überzogen eingeschaltet, so ist der Strom unterbrochen und erst beim Schmelzpunkte beginnt der Wecker zu lauten.

Der Apparat zu diesem Verfahren wurde von Wolf²⁾ verbessert, auch zur Schmelzpunktsbestimmung von Metallen ist diese Methode verwertbar (Himly³⁾, Liebermann⁴⁾. Kiess brachte noch weitere kleine Abänderungen an dem Apparat an,⁵⁾ und Maler⁶⁾ skizziert die Vorrichtung, welche im Laboratorium der Handelsboise in Paris gebraucht wird. Endlich ist die wiederholt beschriebene Methode von Christomanos⁷⁾, Vandenvyver⁸⁾,

¹⁾ Dingl 201, 250 (1872)

²⁾ Arch 206, 534 (1876)

³⁾ Pogg, 160, 102 (1878)

⁴⁾ B 15, 435 (1882)

⁵⁾ Ztschr f Instrum 3, 326 (1884)

⁶⁾ Analyst 15, 85 (1889)

⁷⁾ B 23, 1093 (1890) — Z anal 31, 551 (1892), woselbst ein Literaturverzeichnis

⁸⁾ Rev de chim anal 1897, S 104, vgl Poulence, Les nouveautés chimiques 1898, S 67

Chercheffsky¹⁾, Dowzard²⁾, Mafezzoli³⁾, Thieriy⁴⁾ und Limbouig⁵⁾ nochmals erfunden worden

In eine auf einem Sandbade zu erhaltende, mit Quecksilber gefüllte, etwa 100 ccm enthaltende zweihalsige Flasche A ist einerseits das Thermometer C und ein zur Batterie E und Klingel D führender Platindraht f, andererseits ein unten capillar ausgezogenes Glasrohr d gesteckt. Die Spitze desselben wird mit der geschmolzenen zu untersuchenden Substanz angefüllt. Nach dem Erstarren der letzteren gießt man etwas Quecksilber auf die Substanz und steckt einen mit der Klingel verbundenen Platindraht d hinein. Beim Schmelzen der Substanz tritt Kontakt ein, und die Klingel ertönt (Christomanos)

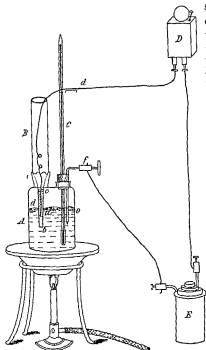


Fig 66

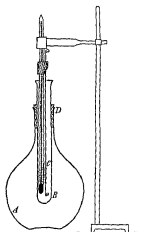


Fig 67

Bestimmung des Schmelzpunktes in der Wärme zersetzlicher oder explosiver Substanzen.

Wenn sich eine Substanz schon bei relativ niedriger Temperatur sturmisch zersetzt, ist der Schmelzpunkt so zu bestimmen, daß man verschiedene Proben in vorgewärmte Bäder von allmählich steigender Temperatur eintaucht⁶⁾

¹⁾ Ch Ztg 23, 597 (1899)

²⁾ Ch N 79, 150 (1900)

³⁾ Progresso 23, 100 (1901)

⁴⁾ Arch sc phys nat Geneve 20, 59 (1905)

⁵⁾ Ch Ztg 32, 151 (1908)

⁶⁾ Dimioth, B 40, 2381 (1907)

W R Hodgkinson¹⁾ verfährt folgendermaßen .

Der zu prüfende Stoff wird in ein kleines Platinblechnapfchen B, welches 2 mm weit und tief ist, gebracht und letzteres an einem Platindrahte befestigt, so daß es freischwebend in der Mitte der Eprouvette neben dem Thermometer hängt (Fig 67)

Die Eprouvette wird durch locker gestopfte Asbestfaden D im Halse des Kolbens A festgehalten

Der Kolben steht auf einer doppelten Lage von Drahtnetz und wird durch eine kleine Flamme vorsichtig erhitzt. Den Stand des Thermometers im Momente, wo Verpuffung oder Entflammung eintritt, heßt man am besten aus einiger Entfernung mittels eines Fernrohrs ab

Kutscher und Otori²⁾ benutzen einen Quarzkolben, der direkt erhitzt werden kann

Man kann auch oftmals den „Explosionspunkt“ nach der Methode von Kopp und Cook³⁾ bestimmen

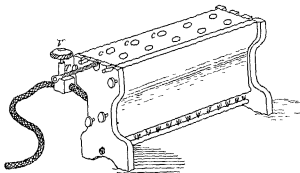


Fig 68

Schmelzpunktsbestimmung hygroskopischer Körper.

Hubner⁴⁾ gelang die Schmelzpunktsbestimmung bei der außerordentlich hygroskopischen Benzolsulfosaure nur so, daß er dieselbe im offenen Capillarrohrchen im Paraffinbade längere Zeit auf 100° erhitzte und dann das Röhrchen schnell zuschmolz

Schmelzpunktsbestimmung mittels des „Bloc Maquenne“

Dieses in Frankreich viel geübte Verfahren⁵⁾ ist von Maquenne angegeben worden ⁶⁾

¹⁾ Ch N 71, 76 (1894)

²⁾ Z physiol 42, 193 (1904)

³⁾ S 106

⁴⁾ Ann 228, 240 (1884)

⁵⁾ Freundler u Dupont, Manuel S 32 — Tetny, Bull (3) 27, 184 (1902) — Tanret, C r 147, 76 (1908)

⁶⁾ Bull (2) 48, 771 (1887) — Bull (3) 31, 471 (1904)

An Stelle des Flüssigkeitsbades wird ein Parallelepiped aus Messing (Fig 68) benutzt, das durch eine Reihe kleiner Flämmchen erhitzt wird. Das Thermometer T ruht horizontal in einem Kanal, der 3 mm unter der Oberfläche des Messingblocks denselben der Länge nach durchsetzt. In der Oberfläche des Blocks befindet sich eine Anzahl kleiner Aushöhlungen c, in die man die Versuchssubstanz bringt. Man macht zuerst eine ungefähre Schmelzpunktsbestimmung und bringt hierauf das Thermometer so an, daß die Stelle der Skala, welche dem zu erwartenden Schmelzpunkte entspricht, eben aus dem Block herausragt. Die Substanz gibt man dann in das der Thermometerkugel zunächst liegende Grübchen. Man erhitzt rasch bis ungefähr 10° unter den ungefähren Schmelzpunkt und steigert dann die Temperatur nur mehr sehr langsam. Hat man zersetzliche Körper, so gibt man sie erst jetzt auf das Metall. Man erfährt so direkt korrigierte Schmelzpunkte, kann auch leicht zersetzliche und explosive Substanzen untersuchen, weniger gut stark sublimierende ¹⁾

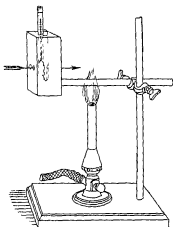


Fig 69 Schmelzpunktsbestimmung nach Hermann Thiele

Apparat von Hermann Thiele ²⁾

In ähnlicher Weise wie Maquenne vermeidet Thiele die Unbequemlichkeiten eines Flüssigkeitsbades. Sein Apparat gestattet indes nur die Bestimmung unkorrigierter Schmelzpunkte. Die Konstruktion desselben ist aus Figur 69 ohne weitere Beschreibung verständlich.

Ermittelung des korrigierten Schmelzpunktes

Die nach den verschiedenen Methoden gefundenen Schmelzpunkte können nur als annähernd richtig angesehen werden, wenn nicht die Korrektur für den herausragenden Quecksilberfaden vorgenommen wird. Arbeitet man mit dem Apparate von Roth und sorgt eventuell durch Benutzung der Anschützschen abgekürzten Thermometer dafür, daß das Quecksilber ganz unterhalb des Niveaus der Badflüssigkeit bleibt, so ist eine solche Korrektur unnötig, und man hat sich nur, durch öfters wiederholte Kontrolle, von der Verlässlichkeit des benutzten Thermometers zu überzeugen.

¹⁾ Tollens und Müller, B 37, 313 (1904) und Hesse, B 37, 4694 (1904) haben mit dem Apparat keine befriedigenden Erfahrungen gemacht.

²⁾ Nachtragskatalog IV von Hugershoff, S 29 (1902) — Z ang 15, 780 (1902)

Zur Korrektur für den herausragenden Faden können die S 114—116 abgedruckten Rimbach'schen Tabellen dienen

Fast noch zweckmäßiger ist es, da ja das Kaliber usw. der Capillare bei der Schmelzpunktsbestimmung eine Rolle spielt, im gleichen Apparat mit einer gleichen Capillare den Schmelzpunkt einer leicht rein zu erhaltenden Substanz zu ermitteln, deren Verflüssigung bei annähernd gleicher Temperatur erfolgt wie diejenige der zu untersuchenden Probe. Eine einfache Rechnung läßt dann aus der Differenz des für die „Type“ gefundenen und des wirklichen Schmelzpunkts ermitteln, um wieviel Grade der Schmelzpunkt des Versuchsobjektes zu korrigieren ist.

Im folgenden ist eine Anzahl korrigierter Schmelzpunkte von hinreichend leicht zugänglichen Substanzen zusammengestellt ¹⁾

Schmelzpunkt	Substanz
13,0° C	Paraxylol,
23,0° „	Diphenylmethan,
39,0° „	Benzoesäureanhydrid,
49,4° „	Thymol,
60,8° „	Palmitinsäure,
80,0° „	Naphthalin,
90,0° „	m-Dinitrobenzol,
103,0° „	Phenanthren,
114,2° „	Acetanilid,
121,2° „	Benzoesäure,
132,6° „	Carbamid,
147,7° „	o-Nitrobenzoesäure,
159,0° „	Salicylsäure,
170,5° „	Benzoylphenylhydrazin,
182,7° „	Bernsteinsäure,
190,3° „	Hippursäure,
201,7° „	Borneol,
216,5° „	Anthracen,
229,0° „	Hexachlorbenzol,
240,0° „	Carbanilid,
252,5° „	Oxanilid,
271,0° „	Diphenyl- α - γ -diazipiperazin,
284,6° „	Anthrachinon,
317,0° „	Isonicotinsäure
402,0° „	Dekacylen

Schmelzpunktsregelmäßigkeiten ²⁾

Die Beziehungen zwischen Schmelzbarkeit und Konstitution organischer Verbindungen sind nur zum geringen Teile bekannt,

¹⁾ Cf. Reissert, B 23, 2242 (1890)

²⁾ Petersen, B 7, 59 (1874) — Nernst im Neuen Handw. d. Ch. von Fehling, 6, 258 — Marckwald in Graham Otto I, 8, S. 505 —

doch lassen sich gewisse Regeln aufstellen, die allerdings nicht ohne Ausnahmen gelten

1 Von zwei isomeren Verbindungen schmilzt diejenige höher, deren Molekül die symmetrischere Struktur besitzt

In der aromatischen Reihe besitzen daher im allgemeinen die 1 4 und die 1 3 5 substituierten Körper den höchsten Schmelzpunkt

In der Pyridinreihe steigt der Schmelzpunkt von den Derivaten der α -Reihe über die β -Reihe zur γ -Reihe (mit Ausnahme der Ester)

Athylenverbindungen schmelzen höher als die isomeren Athylenverbindungen

2 Die Schmelzbarkheit ist um so geringer, je verzweigter die Kohlenstoffkette ist

Maleinoide Körper schmelzen niedriger als die fumaroiden (Diese Regel gilt nicht für die Stickstoffverbindungen)

3 In homologen Reihen¹⁾ steigen die Schmelzpunkte mit wachsenden Molekulargewichte. Vergleicht man die geraden Glieder einer Reihe unter sich und die ungeraden für sich, so zeigt sich in jeder der beiden Reihen ein ununterbrochenes Steigen der Schmelzpunkte, und zwar so, daß der Grad dieser Steigerung zwischen je zwei aufeinanderfolgenden Gliedern derselben Reihe fortgesetzt abnimmt

Die Glieder mit ungerader Zahl von Kohlenstoffatomen haben (bei den gesättigten aliphatischen Mono- und Dicarbonsäuren und den Amiden von 6—14 Kohlenstoffatomen) einen niedrigeren Schmelzpunkt als die um ein C reicheren Glieder der gleich gebauten Reihe

4 Gesättigte Verbindungen schmelzen gewöhnlich niedriger als die entsprechenden ungesättigten Methylenverbindungen

5 Der Schmelzpunkt sinkt bei Ersatz eines Wasserstoffatoms der Hydroxyl- oder Aminogruppe durch Methyl

Methylester schmelzen gewöhnlich von den Alkylestern am höchsten²⁾

6 Bei Substitution durch Halogene steigt der Schmelzpunkt mit dem Atomgewichte des eintretenden Halogens, falls nicht das Halogenatom an ein C-Atom tritt, das schon durch Halogen substituiert ist

Nitroverbindungen pflegen höher zu schmelzen als die entsprechenden Bromverbindungen

7 Ersatz eines Wasserstoffatoms durch Hydroxyl, Carboxyl, die Amino- oder Nitrogruppe erhöht den Schmelzpunkt

Markownikoff, Ann 182, 340 (1876) — Baeyer, B 10, 1286 (1877) — Linz B 12, 582 (1879) — Schultz, Ann 207, 362 (1881) — Fianchimont, Rec 16, 126 (1897) — Kaufler, Ch Ztg 25, 133 (1901) — Henri, Bull Ac roy Belg 1904, 1142 — Blau, M 26, 89 (1905) — Tsakalotos, C r 143, 1235 (1906) — Haurichs, C i 144, 431 (1907)

¹⁾ Siehe hierzu Biach, Z phys 50, 43 (1904)

²⁾ Der Anisylterephthalsäuredimethylester [Giuse, Diss Straßburg 28, (1903)] und der o Cyanbenzoesäuredimethylester [Hoogewerf und Van Dorp, Rec 11, 96 (1892)] schmelzen niedriger als die resp Athylester

8 Saureamide pflegen hoher, Ester und Chloride sowie Anhydride¹⁾ niedriger zu schmelzen als die entsprechenden Carbonsäuren

Die Saurechloride und Amide der Pyridinmonocarbonsäuren machen von dieser Regel eine Ausnahme

9 Der Schmelzpunkt steigt, wenn zwei an ein C-Atom gebundene H-Atome durch Sauerstoff oder drei derselben durch Stickstoff ersetzt werden

10 Bei den Nitroderivaten und den daraus darstellbaren Azoxy-, Azo-, Hydrazo- und Ammonverbindungen der aromatischen Reihe steigt der Schmelzpunkt mit der Sauerstoffentziehung bis zu den Azoverbindungen und fällt dann wieder bis zu den Aminoderivaten

Zweiter Abschnitt

Bestimmung des Siedepunktes.

(Siedepunkt = Sdp, S P oder Kochpunkt Kp — Franz point d'ébullition = P E oder Eb — Engl boiling point = B P — Italien punto di ebullizione = p e)

Allgemeine Bemerkungen

Zur Siedepunktsbestimmung wendet man gewöhnlich, wenn man über einen genügenden Vorrat an Substanz verfügt, die Methode der Destillation an und bezeichnet als Siedepunkt die Temperatur, bei welcher das Thermometer während nahezu der ganzen Operation konstant bleibt

Es ist hierbei zu beachten, daß zwar die Thermometerkugel fast augenblicklich die Temperatur des Dampfes annimmt, daß es aber geraume Zeit braucht, bis der Quecksilberfaden, der durch eine dicke Glasschicht bedeckt ist, sich ins Warmegleichgewicht stellt. Außerdem rinnt die zuerst an den oberen Teilen des Siedekolbens kondensierte Flüssigkeit am Thermometer herunter und kühlt die Kugel ab. Dadurch werden die ersten Tropfen des Destillates, selbst konstant siedender Flüssigkeiten, (scheinbar) bei einer unter dem eigentlichen Siedepunkte liegenden Temperatur übergehen.

Andererseits wird eine, wenn auch oft geringfügige, Veränderung der Substanz während des andauernden Siedens (durch Zersetzung, Polymerisation usw.) unvermeidlich sein, ebenso wie sich eine Überhitzung des Dampfes am Schlusse der Operation kaum ausschließen läßt. Dadurch wird die Destillationstemperatur schließlich über den eigentlichen Siedepunkt steigen.

¹⁾ Anhydride, welche höher schmelzen als die zugehörigen Säurehydrate Auwers, B 28, 1130 (1895) — Fichter u Merckens, B 34, 4178 (1901) Der Nitroopiansäure-²⁾ Ester schmilzt höher als die zugehörige Säure Fink, Diss Berlin 1895, 39 — Rušnov, M 24, 797 (1903) — Kušý, M 24, 800 (1903) — Wegscheider, M 29, 713 (1908)

Man tut daher im allgemeinen zweckmäßiger, wenn man die Flüssigkeit in einem mit angeschmolzenem Rückfußkühler versehenen L. Meyerschen Kolbchen¹⁾ (Fig 70) bis zum Konstantwerden der Temperatur im ruhigen Sieden erhält. Das Thermometer muß selbstverständlich ganz im Dampfe sein. Das Kühlerende kann zum Schutze gegen Feuchtigkeit mit einem Absorptionsrohrchen versehen werden.

Zur Vermeidung von Ueberhitzung dient eine mit entsprechender kreisförmiger Durchlochung versehene Asbestplatte, auf welcher das Kolbchen aufsteht, oder elektrische Anheizung innerhalb des Kolbens²⁾.

Zur Verhinderung des stoßweisen Siedens, „Siedeverzuges“, bringt man in das Kolbchen einige Platinschnitzel, Porzellanschrottkugeln oder dergleichen.

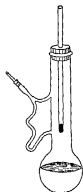


Fig 70

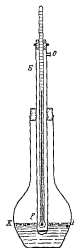


Fig 71



Fig 72

Zur

Siedepunktsbestimmung kleiner Substanzmengen

empfiehlt Pawlewsky³⁾ ähnlich wie bei der Schmelzpunktsbestimmung vorzugehen.

Ein Kolbchen K (Fig 71) von 100 ccm Kapazität ist, je nach der Höhe des zu erwartenden Siedepunktes, mit Glycerin, Schwefelsäure oder einer anderen geeigneten Badflüssigkeit (S 91) beschickt. In seinem Halse befindet sich ein Stopfen mit engem Seitenkanal und einer Öffnung in der Mitte, durch welche ein dünnwandiges

¹⁾ Neuback, Z phys 1, 652 (1887)

²⁾ Richards und Mathews, Am Soc 30, 1282 (1908)

³⁾ B 14, 88 (1881)

Probierglas E (15—20 cm lang, 5—7 mm breit) geht. Das untere, geschlossene Ende dieses Probierglases taucht in die Badflüssigkeit. Über dem Halse des Kolbchens ist in der Epruvette eine kleine Öffnung O von 2 mm Durchmesser. Man bringt in die Epruvette einige Tropfen (0,5—1,5 ccm) der zu untersuchenden Flüssigkeit und befestigt darüber ein Thermometer I. Das Quecksilber steigt beim Erwärmen des Apparates rasch und bleibt bei einem bestimmten Punkte einige Zeit beständig — dieser Punkt ist der gesuchte Siedepunkt.

Noch geringere Substanzmengen beansprucht die ebenfalls recht brauchbare Methode von Siwoloboff¹⁾

Man führt einen Tropfen der reinen Substanz in die Glasrohre (Fig. 72) ein, und bringt in dieselbe ein Capillarrohrchen, das knapp vor dem unteren Ende zugeschmolzen ist. Man befestigt die Glasrohre an einem Thermometer und verfährt dann so wie bei der Schmelzpunktsbestimmung, d. h. man taucht das Thermometer mit der Rohre in ein Bad und erwärmt unter stetem Rühren. Ehe der Siedepunkt der zu untersuchenden Flüssigkeit erreicht wird, entwickeln sich aus dem Capillarrohrchen einzelne Luftblaschen, die sich dann sehr rasch vermehren und zuletzt einen ganzen Faden kleiner Dampfperlen bilden. Dies ist der Moment, in dem das Thermometer abgelesen wird. Man wiederholt den Versuch mehrmals, jedesmal mit einer frischen Capillare und nimmt das Mittel der Ablesungen. Ist die Flüssigkeit zersetzlich, so muß auch zu jeder Bestimmung eine neue Probe verwendet werden.

Etwas anders gehen Peikin und O'Dowd²⁾ vor. Sie schmelzen die Capillare an ihrem oberen Ende zu, und betrachten als Siedepunkt jene Temperatur, bei welcher der Strom der Gasblasen ohne weitere Wärmezufuhr stockt, und die Flüssigkeit in das Röhrchen zurückzusteigen droht.

Um nach dieser Methode unter vermindertem Drucke zu arbeiten, verbindet man nach Biltz³⁾ das Substanzröhrchen mit einer Saugpumpe und einem Manometer.

Bei leicht zersetzlichen Substanzen arbeitet man mit einem bis in die Nähe des Siedepunktes vorgewärmten Bade und nimmt eventuell die Bestimmung im mit Wasserstoff oder Kohlendioxyd gefüllten Röhrchen vor.

Bestimmung des normalen (korrigierten) Siedepunktes

Da der Siedepunkt von dem Drucke, unter dem die verdampfende Flüssigkeit steht, in hohem Maße abhängig ist, hat man mit der Bestimmung stets eine Ablesung des Barometerstandes zu verbinden, falls man es nicht vorzieht, den Druck im Siedeapparat auf 760 mm zu reduzieren.

¹⁾ B. 19, 795 (1886)

²⁾ Ch. News 97, 274 (1908)

³⁾ B. 80, 1208 (1897)

Bestimmung des Siedepunktes unter Reduktion des Barometerstandes auf 760 mm

Zu diesem Behufe sind verschiedene Apparate angegeben worden. L. Meyers Druckregulator¹⁾ gestattet den Siedepunkt für jeden Druck unter einer Atmosphäre zu bestimmen, Staedel und Hahn²⁾ haben einen Apparat konstruiert, mit dem man Destillationen bei Über- und Unterdruck vornehmen kann. Schumann³⁾ hat noch Verbesserungen an dem Verfahren angegeben. Ein weiteres Verfahren ruht von Krafft⁴⁾.

Am bequemsten arbeitet man nach der Methode von Bunte⁵⁾ folgendermaßen:

Der Apparat besteht (Fig. 73, 74) aus drei Hauptteilen: 1. einem

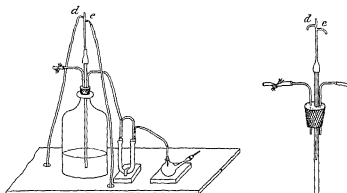


Fig. 73 und 74

in gewöhnlicher Weise eingerichteten Destillationsapparat (Fraktionierkolben usw.) für Siedepunktsbestimmungen mit tubulierter Vorlage, 2. einer 5—6 Liter fassenden Flasche von 20 cm Horizontaldurchmesser und 3. aus einem kreuzförmigen Wasserzuleitungsrohr, das mit einem Reservoir oder der Wasserleitung in Verbindung steht.

Die Mündung der Druckflasche ist durch einen Kautschukstopfen mit drei Durchbohrungen verschlossen, in die eine Durchbohrung führt ein Knerrohr, das unter dem Stopfen mündet und dessen anderer Schenkel in einen starken Kautschukschlauch gesteckt ist, in die andere Öffnung des letzteren ist ein Chlorcalciumrohr eingesetzt, das durch passende Kautschuk- und Glasrohren mit der tubulierten Vorlage des Destillationsapparates in luftdichter Verbindung steht.

¹⁾ Ann. 165, 303 (1873)

²⁾ Ann. 195, 218 (1879) — B. 13, 830 (1880)

³⁾ Wied. 12, 44 (1881)

⁴⁾ B. 22, 820 (1880)

⁵⁾ Ann. 168, 140 (1873)

In die zweite, die mittlere, Durchbohrung des Stopfens der Druckflasche ist ein weites gerades Rohr so eingesetzt, daß es bis auf den Boden der Flasche reicht und über den Stopfen etwa 10 cm hervoriagt. Über die obere Mündung desselben wird ein ungefähr 6 cm langer Kautschukschlauch zur Hälfte eingeschoben. In diesem kann nun ein etwa 60 cm langes engeres Rohr, das etwa 6 cm von seinem oberen Ende entfernt zwei seitlich angeschmolzene kurze Rohrstücke trägt, wie in einer Stopfbuchse luftdicht auf- und abbewegt werden.

In die dritte Durchbohrung des Stopfens der Druckflasche führt ein kurzes, unter dem Stopfen mündendes Glasrohr, an das ein mit Schraubenquetschhahn versehener 30 cm langer Kautschukschlauch angesetzt ist.

Ist die Flüssigkeit in das Destillationsgefäß gebracht und das Thermometer luftdicht aufgesetzt, so bringt man das in der Stopfbuchse verschiebbare kreuzförmige Rohr in eine solche Höhe, daß die seitlichen Ansätze so viele Millimeter von dem Wasserspiegel der Druckflasche entfernt sind, als die Höhe einer Wassersäule betragen muß, welche den herrschenden Atmosphärendruck auf 760 mm ergänzt, d. h., daß die Höhe der Wassersäule $h = 13,596$ (760—B) ist, wo B den abgelesenen Barometerstand bezeichnet.

Man bläst nun durch den Kautschukschlauch so viel Luft ein, daß das Wasser der Druckflasche an den seitlichen Ansätzen des kreuzförmigen Rohres ausfließt, preßt in demselben Momente den Kautschukschlauch mit den Fingern zusammen und schließt durch den Quetschhahn die eingepreßte Luft ab.

Zugleich läßt man Wasser aus einer Leitung von e nach d fließen.

Wird nun die Destillation begonnen, so dehnt sich die Luft im Apparat aus und es fließt etwas Wasser aus dem Rohre d aus, der Druck wird jedoch durch die geringe Änderung des Niveaus in der Flasche nicht wesentlich alteriert. Fließt nun stets Wasser von e nach d, so ist eine Verminderung des Druckes nicht möglich, da die Wassersäule stets konstant erhalten wird.

Wenn der Barometerstand nur wenig vom normalen (760 mm) verschieden ist, so kann man nach Kopp¹⁾ für je 2,7 mm unter 760^o dem (korrigierten) Siedepunkte 0,1^o hinzunaddieren. Nach Landolt²⁾ einmiedigt sich der Siedepunkt für je 1 mm unter 760^o um 0,043^o ($= 0,116^{\circ}$ für 2,7 mm³⁾).

Nach Kahlbaum⁴⁾ berechnet sich die Verschiebung des Siedepunktes zwischen

720—730 mm zu $+ 0,038^{\circ}$ für jeden mm,

730—740 mm zu $+ 0,037^{\circ}$ für jeden mm,

¹⁾ Ann 94, 263 (1855)

²⁾ Suppl 6, 175 (1868)

³⁾ Eine weitere Formel Nernst, Artikel „Sieden“ in Fehlings Handwörterb 644

⁴⁾ B 10, 3101 (1886)

740—750 mm zu	+ 0 037°	für jeden mm,
750—760 mm zu	+ 0 037°	für jeden mm,
760—770 mm zu	— 0 036°	für jeden mm,
770—780 mm zu	— 0 036°	für jeden mm

Korrektur für den herausragenden Faden

Falls man nicht unter Verwendung entsprechend abgekürzter Thermometer zu arbeiten imstande ist, so daß der gesamte Quecksilberfaden sich im Dampfe befindet, muß man je nach der Länge des herausragenden Teiles desselben und nach der herrschenden Lufttemperatur den Siedepunkt korrigieren, was genauer als mittelst Formeln (Kopp¹⁾, Holtzmann²⁾, Thorpe³⁾, Mousson⁴⁾, Wullner⁵⁾) nach den auf empirischem Wege ausgemittelten Korrektionsstafeln von Rimbach geschieht

Weitere Angaben zur Siedepunktskorrektur vermittelt des „Fadenthermometers“ sind von Guillaume, Bull (3) 5, 547 (1893) und von Mahlke, Ztschr f Instrumentenkunde 1893, 68 gemacht worden

In vielen Fällen hilft man sich einfach nach Baeyers Vorschlag⁶⁾ so, daß man in demselben Apparate unter Benützung desselben Thermometers bei gleichem Barometerstande eine Flüssigkeit von ähnlichem, aber genau bekanntem Siedepunkte destilliert und die dementsprechende Korrektur errechnet

Nach Ramsay und Young⁷⁾ ist das Verhältnis der absoluten Siedetemperaturen zweier chemisch nahe verwandter Stoffe, welche zum gleichen Drucke gehören, nahezu konstant Crafts⁸⁾ empfiehlt daher, nach Berücksichtigung der Fadenkorrektur den absoluten Siedepunkt (durch Addition von 273°) zu berechnen und unter den nachstehenden Stoffen den ähnlichsten zu wählen. Der bestehende Faktor wird mit der absoluten Siedetemperatur multipliziert, wodurch man die Korrektur erhält, die pro mm Abweichung vom Normaldruck anzubringen ist

Wasser	0,000 100
Athylalkohol	096
Propylalkohol	096
Amylalkohol	101
Methyloxalat	111

¹⁾ Ann 94, 263 (1855)

²⁾ Fehling, Handw Artikel „Schmelzpunkt“

³⁾ Soc 37, 160 (1880)

⁴⁾ Mousson, Ann 133, 311 (1855)

⁵⁾ Expeim Physik III, 379

⁶⁾ B 26, 233 (1893)

⁷⁾ Phil Mag (5) 20, 515 (1885), 21, 33, 135 (1886), 22, 32 (1886) — Z phys 1, 249 (1887)

⁸⁾ B 20, 709 (1887)

Methylsalicylat	0,000 125
Phthalsaureanhydrid	119
Phenol	119
Anilin	113
Aceton	117
Benzophenon	111
Sulfobenzid	104
Anthrachinon	115
Schwefelkohlenstoff	129
Athylenbromid	118
Benzol	122
Chlorbenzol	122
m-Xylol	124
Brombenzol	123
Naphthalin	121
Diphenylmethan	125
Bromnaphthalin	119
Anthracen	110
Triphenylmethan	110
Quecksilber	122

In den nachfolgend reproduzierten Tabellen von Rimbach¹⁾ bedeutet

- t die abgelesene Temperatur,
 t^0 die Temperatur der umgebenden Luft,
 n die Anzahl der herausragenden Fadengrade

Tabelle I

Korrekturen für den herausragenden Faden bei sogen. Normalthermometern aus Jenaer Glas (Stab- und Einschluß) $0-100^0$ in $1/10^0$ geteilt
 Gradlänge ca. 4 mm

$t-t^0$	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	$t-t^0$
n = 10	0 04	0 04	0 06	0 06	0 06	0 06	0 06	0 07	0 08	0 09	0 10	0 10	n = 10
20	0 12	0 12	0 13	0 14	0 15	0 16	0 17	0 18	0 19	0 20	0 22	0 23	20
30	0 21	0 22	0 23	0 24	0 25	0 25	0 27	0 30	0 31	0 33	0 35	0 37	30
40	0 28	0 29	0 31	0 33	0 35	0 37	0 39	0 41	0 43	0 45	0 48	0 51	40
50	0 30	0 38	0 40	0 42	0 44	0 46	0 48	0 50	0 53	0 57	0 61	0 65	50
60	0 45	0 48	0 51	0 53	0 55	0 57	0 60	0 63	0 66	0 69	0 73	0 78	60
70						0 68	0 69	0 71	0 75	0 81	0 87	0 92	70
80							0 78	0 81	0 87	0 93	1 00	1 06	80
90								0 92	0 99	1 06	1 13	1 20	90
100									1 10	1 18	1 26	1 34	100

¹⁾ B 22, 3072 (1889)

Tabelle II

Korrektoren für den herausgerunden Faden bei Einschlußthermometern aus Jenaer Glas ($0-360^{\circ}$), 1-1.6 mm Gradlänge

$t-t^{\circ}$	70	75	80	85	90	95	100	105	110	115	120	125	130	135	140	145	150	155	160	165	170	175	180	185	190	195	200	205	210	215	220	$=t-t^{\circ}$			
10	0.01	0.01	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06	0.06	0.07	0.08	0.09	0.09	0.10	0.11	0.11	0.12	0.13	0.14	0.15	0.16	0.17	0.18	0.18	0.19	0.19	0.20	0.21	0.21	0.21	0.21	10			
20	0.08	0.10	0.12	0.14	0.16	0.19	0.21	0.23	0.24	0.25	0.26	0.27	0.27	0.28	0.29	0.30	0.32	0.35	0.36	0.38	0.40	0.42	0.45	0.47	0.49	0.50	0.52	0.53	0.57	30			20		
30	0.25	0.27	0.28	0.30	0.32	0.36	0.37	0.39	0.41	0.42	0.44	0.45	0.46	0.48	0.49	0.50	0.52	0.54	0.57	0.60	0.63	0.66	0.70	0.73	0.76	0.78	0.80	0.82	0.84	0.87	30				
40	0.30	0.32	0.35	0.38	0.41	0.44	0.48	0.51	0.54	0.57	0.60	0.62	0.63	0.65	0.67	0.69	0.71	0.74	0.77	0.80	0.84	0.87	0.92	0.96	1.00	1.04	1.08	1.11	1.14	1.17	40				
50	0.41	0.43	0.46	0.49	0.52	0.56	0.60	0.64	0.70	0.75	0.79	0.82	0.84	0.86	0.89	0.91	0.93	0.96	0.98	1.01	1.05	1.10	1.16	1.21	1.28	1.33	1.38	1.42	1.45	1.49	50				
60	0.52	0.56	0.60	0.64	0.68	0.73	0.79	0.84	0.89	0.94	0.99	1.03	1.07	1.09	1.11	1.13	1.15	1.18	1.23	1.28	1.33	1.40	1.52	1.61	1.70	1.74	1.78	1.82	1.87	60					
70	0.63	0.68	0.74	0.79	0.85	0.92	0.98	1.05	1.11	1.15	1.20	1.25	1.28	1.30	1.32	1.35	1.38	1.41	1.45	1.50	1.56	1.63	1.70	1.77	1.84	1.92	1.99	2.06	2.12	2.17	70				
80	0.75	0.81	0.87	0.93	1.01	1.08	1.15	1.22	1.28	1.33	1.38	1.43	1.47	1.50	1.53	1.57	1.61	1.65	1.70	1.76	1.83	1.91	1.98	2.06	2.14	2.22	2.29	2.36	2.42	2.48	80				
90	0.87	0.93	0.97	1.06	1.13	1.20	1.28	1.36	1.45	1.53	1.62	1.70	1.75	1.79	1.82	1.84	1.86	1.89	1.94	2.00	2.08	2.16	2.25	2.34	2.43	2.52	2.60	2.68	2.75	2.82	89				
100	0.98	1.05	1.12	1.20	1.29	1.38	1.47	1.56	1.65	1.73	1.82	1.90	1.96	2.00	2.03	2.05	2.08	2.13	2.20	2.28	2.37	2.46	2.55	2.64	2.73	2.82	2.92	3.00	3.09	3.17	3.24	100			
110	1.01	1.01	1.01	1.01	1.01	1.01	1.01	1.01	1.01	1.01	1.01	1.01	1.01	1.01	1.01	1.01	1.01	1.01	1.01	1.01	1.01	1.01	1.01	1.01	1.01	1.01	1.01	1.01	1.01	1.01	1.01	110			
120	1.88	2.00	2.10	2.19	2.28	2.36	2.42	2.46	2.49	2.52	2.55	2.58	2.60	2.62	2.64	2.66	2.68	2.70	2.72	2.74	2.76	2.78	2.81	2.86	2.89	2.92	2.95	2.98	3.01	3.04	3.07	3.10	120		
130	2.20	2.30	2.40	2.52	2.61	2.67	2.72	2.75	2.78	2.81	2.86	2.89	2.92	2.95	2.98	3.01	3.04	3.07	3.10	3.13	3.16	3.19	3.22	3.25	3.28	3.31	3.34	3.37	3.40	3.43	3.46	130			
140	2.54	2.65	2.75	2.85	2.90	2.94	2.97	3.00	3.03	3.05	3.12	3.23	3.35	3.49	3.62	3.75	3.88	4.03	4.14	4.24	4.36	4.48	4.58	4.69	4.79	4.89	4.99	5.09	5.19	5.29	5.39	140			
150	3.35	3.44	3.56	3.68	3.80	3.93	4.06	4.20	4.35	4.50	4.64	4.78	4.92	5.06	5.20	5.35	5.49	5.63	5.78	5.92	6.07	6.22	6.37	6.52	6.67	6.82	6.97	7.12	7.27	7.42	7.57	150			
160	4.10	4.23	4.37	4.51	4.67	4.83	4.99	5.15	5.31	5.47	5.63	5.79	5.95	6.11	6.27	6.43	6.59	6.75	6.91	7.07	7.23	7.39	7.55	7.71	7.87	8.03	8.19	8.35	8.51	8.67	8.83	160			
170	5.19	5.35	5.51	5.67	5.83	5.99	6.15	6.31	6.46	6.61	6.77	6.93	7.09	7.25	7.41	7.57	7.73	7.89	8.05	8.21	8.37	8.53	8.69	8.85	9.01	9.17	9.33	9.49	9.65	9.81	9.97	170			
180	5.68	5.85	6.01	6.18	6.34	6.50	6.66	6.82	6.98	7.14	7.30	7.46	7.62	7.78	7.94	8.10	8.26	8.42	8.58	8.74	8.90	9.06	9.22	9.38	9.54	9.70	9.86	10.02	10.18	10.34	10.50	10.66	180		
190	6.23	6.35	6.48	6.60	6.73	6.86	6.99	7.12	7.25	7.38	7.51	7.64	7.77	7.90	8.03	8.16	8.29	8.42	8.55	8.68	8.81	8.94	9.07	9.20	9.33	9.46	9.59	9.72	9.85	9.98	10.11	10.24	190		
200	6.65	6.85	7.05	7.24	7.54	7.82	8.09	8.36	8.63	8.90	9.17	9.44	9.71	9.98	10.25	10.52	10.79	11.06	11.33	11.60	11.87	12.14	12.41	12.68	12.95	13.22	13.49	13.76	14.03	14.30	14.57	14.84	200		
210	6.65	6.85	7.05	7.24	7.54	7.82	8.09	8.36	8.63	8.90	9.17	9.44	9.71	9.98	10.25	10.52	10.79	11.06	11.33	11.60	11.87	12.14	12.41	12.68	12.95	13.22	13.49	13.76	14.03	14.30	14.57	14.84	210		
220	6.65	6.85	7.05	7.24	7.54	7.82	8.09	8.36	8.63	8.90	9.17	9.44	9.71	9.98	10.25	10.52	10.79	11.06	11.33	11.60	11.87	12.14	12.41	12.68	12.95	13.22	13.49	13.76	14.03	14.30	14.57	14.84	220		

Tabelle III

Korrekturen für den herausragenden Faden bei Stabthermometern aus Jenaer Glas (0—360°) 1—1,6 mm Gradlänge

$t-t^0$	70	75	80	85	90	95	100	105	110	115	120	125	130	135	140	145	150	155	160	165	170	175	180	185	190	195	200	205	210	215	220	$t-t^0$																																																																			
10	0.02	0.03	0.03	0.04	0.05	0.06	0.07	0.08	0.09	0.10	0.11	0.11	0.13	0.15	0.17	0.18	0.20	0.21	0.21	0.22	0.23	0.25	0.27	0.28	0.30	0.32	0.33	0.35	0.36	0.37	0.38	10																																																																			
20	0.13	0.14	0.15	0.16	0.18	0.20	0.22	0.24	0.26	0.28	0.29	0.30	0.32	0.35	0.38	0.40	0.43	0.45	0.46	0.48	0.49	0.51	0.53	0.55	0.57	0.59	0.61	0.62	0.64	0.65	0.67	20																																																																			
30	0.24	0.26	0.28	0.30	0.33	0.36	0.39	0.42	0.44	0.46	0.48	0.50	0.53	0.56	0.59	0.62	0.65	0.68	0.70	0.72	0.74	0.76	0.78	0.81	0.83	0.85	0.88	0.90	0.93	0.95	0.97	30																																																																			
40	0.35	0.38	0.41	0.44	0.48	0.52	0.56	0.59	0.63	0.65	0.68	0.71	0.74	0.78	0.82	0.85	0.88	0.91	0.94	0.97	0.99	1.02	1.04	1.07	1.10	1.13	1.16	1.19	1.22	1.25	1.28	40																																																																			
50	0.47	0.50	0.53	0.57	0.62	0.67	0.72	0.77	0.81	0.85	0.88	0.92	0.95	0.99	1.03	1.07	1.10	1.14	1.17	1.21	1.24	1.28	1.31	1.34	1.37	1.41	1.44	1.48	1.52	1.55	1.59	50																																																																			
60	0.57	0.62	0.66	0.71	0.77	0.83	0.89	0.95	1.00	1.04	1.09	1.13	1.17	1.21	1.25	1.29	1.34	1.38	1.42	1.46	1.50	1.54	1.58	1.62	1.66	1.70	1.74	1.78	1.82	1.86	1.90	60																																																																			
70	0.69	0.74	0.79	0.85	0.92	0.99	1.06	1.12	1.19	1.25	1.30	1.35	1.39	1.43	1.47	1.52	1.57	1.62	1.67	1.72	1.76	1.81	1.86	1.90	1.94	1.99	2.04	2.08	2.13	2.18	2.23	70																																																																			
80	0.80	0.85	0.91	0.97	1.05	1.13	1.21	1.29	1.37	1.45	1.52	1.57	1.62	1.66	1.71	1.76	1.82	1.88	1.94	2.00	2.06	2.12	2.19	2.24	2.28	2.33	2.38	2.44	2.50	2.55	2.60	80																																																																			
90	0.91	0.97	1.04	1.10	1.19	1.29	1.38	1.47	1.56	1.65	1.73	1.80	1.86	1.91	1.96	2.01	2.07	2.13	2.20	2.26	2.31	2.37	2.42	2.48	2.53	2.59	2.64	2.70	2.76	2.82	2.89	90																																																																			
100	1.02	1.10	1.18	1.26	1.35	1.45	1.56	1.67	1.79	1.89	1.97	2.04	2.09	2.13	2.18	2.23	2.29	2.37	2.45	2.52	2.58	2.64	2.70	2.76	2.82	2.88	2.94	3.01	3.08	3.15	3.23	100																																																																			
110	1.18	1.27	1.36	1.45	1.56	1.67	1.79	1.90	2.02	2.12	2.19	2.25	2.30	2.34	2.38	2.43	2.48	2.55	2.62	2.70	2.78	2.85	2.92	2.98	3.05	3.12	3.19	3.26	3.33	3.41	3.49	3.57	110																																																																		
120	1.33	1.42	1.51	1.61	1.72	1.83	1.95	2.07	2.18	2.29	2.38	2.45	2.52	2.59	2.62	2.69	2.74	2.79	2.86	2.96	3.03	3.11	3.18	3.26	3.34	3.42	3.50	3.58	3.66	3.75	3.83	3.92	120																																																																		
130	1.49	1.58	1.68	1.78	1.89	2.00	2.11	2.22	2.33	2.44	2.54	2.62	2.69	2.76	2.83	2.89	2.94	2.99	3.04	3.13	3.20	3.28	3.36	3.43	3.50	3.58	3.66	3.74	3.83	3.91	4.00	130																																																																			
140	1.65	1.74	1.84	1.94	2.05	2.16	2.27	2.38	2.49	2.60	2.70	2.79	2.87	2.94	3.01	3.08	3.14	3.20	3.27	3.33	3.40	3.47	3.53	3.60	3.66	3.74	3.81	3.89	3.96	4.04	4.13	4.22	140																																																																		
150	1.81	1.90	2.00	2.10	2.21	2.32	2.43	2.54	2.65	2.76	2.86	2.95	3.03	3.11	3.18	3.25	3.31	3.38	3.47	3.57	3.66	3.75	3.84	3.93	4.02	4.11	4.20	4.29	4.38	4.47	4.56	4.64	150																																																																		
160	1.97	2.06	2.16	2.26	2.37	2.48	2.59	2.70	2.81	2.92	3.02	3.11	3.20	3.28	3.36	3.43	3.50	3.57	3.65	3.74	3.83	3.92	4.01	4.10	4.19	4.28	4.37	4.46	4.55	4.64	4.73	4.82	160																																																																		
170	2.13	2.22	2.32	2.42	2.53	2.64	2.75	2.86	2.97	3.08	3.18	3.27	3.36	3.45	3.54	3.63	3.72	3.81	3.90	4.00	4.09	4.18	4.27	4.36	4.45	4.54	4.63	4.72	4.81	4.90	5.00	5.09	170																																																																		
180	2.29	2.38	2.48	2.58	2.69	2.80	2.91	3.02	3.13	3.24	3.35	3.45	3.54	3.63	3.72	3.81	3.90	4.00	4.09	4.18	4.27	4.36	4.45	4.54	4.63	4.72	4.81	4.90	5.00	5.09	5.18	5.27	180																																																																		
190	2.45	2.54	2.64	2.74	2.85	2.96	3.07	3.18	3.29	3.40	3.51	3.61	3.71	3.81	3.91	4.01	4.11	4.21	4.31	4.41	4.51	4.61	4.71	4.81	4.91	5.01	5.11	5.21	5.31	5.41	5.51	5.61	190																																																																		
200	2.61	2.70	2.80	2.90	3.01	3.12	3.23	3.34	3.45	3.56	3.67	3.77	3.87	3.97	4.07	4.17	4.27	4.37	4.47	4.57	4.67	4.77	4.87	4.97	5.07	5.17	5.27	5.37	5.47	5.57	5.67	5.77	200																																																																		
210	2.77	2.86	2.96	3.06	3.17	3.28	3.39	3.50	3.61	3.72	3.83	3.94	4.04	4.15	4.26	4.36	4.47	4.57	4.68	4.78	4.89	4.99	5.10	5.20	5.31	5.41	5.51	5.61	5.71	5.81	5.91	6.01	210																																																																		
220	2.93	3.02	3.12	3.22	3.33	3.44	3.55	3.66	3.77	3.88	3.99	4.10	4.21	4.32	4.43	4.54	4.65	4.76	4.87	4.98	5.09	5.20	5.31	5.42	5.53	5.64	5.75	5.86	5.97	6.08	6.19	6.30	220																																																																		
																				6.40										6.86										7.04										7.22										7.40										7.57										7.75										7.92									

Bestimmung der Dampftension

Der Siedepunkt einer Substanz gibt die Temperatur an, bei welcher der Dampfdruck derselben die Größe des herrschenden Atmosphärendruckes erreicht. Man kann daher, indem man die Temperatur mißt, bei welcher die Dampftension der untersuchten Substanz dem Barometerstande entspricht, auch den Siedepunkt bestimmen.

Zu diesem Zwecke sind Methoden von Main¹⁾, Handl und Příbram²⁾, Hasselt³⁾, Chapman Jones⁴⁾ und Schleiermacher⁵⁾ angegeben worden.

Letztere, als die bequemste, die namentlich auch zur Siedepunktsbestimmung sehr geringer (auch fester) Substanzmengen Verwendung finden kann, ist im Nachstehenden beschrieben. Sie gestattet auch, die verwendete Substanz wiederzugewinnen.

Die Substanz befindet sich im geschlossenen Schenkel eines U-Rohres, der außerdem vollständig mit Quecksilber erfüllt ist. Der offene Schenkel bleibt bis auf seinen untersten, ebenfalls mit Quecksilber gefüllten Teil leer und nimmt das Thermometer auf (Fig. 75). Um das Rohr herzustellen und luftfrei mit der Substanz und Quecksilber zu füllen, zieht man ein ca. 50 cm langes Stück eines gewöhnlichen, 6–8 mm weiten Biegerohres, das rein und trocken sein muß, an einem Ende zu einer etwa 1–2 mm weiten Capillare aus (selbstverständlich so, daß kein Wasserdampf aus der Flamme in das Rohr hineingelangt). Die Capillare wird da, wo sie an das weitere Rohr ansetzt, zu einer haarfeinen, etwa 5 cm langen Capillare nochmals ausgezogen und das weitere Ende bis auf ein kurzes Stück abgeschnitten. Das Rohr wird nun zum U gebogen, so daß der offene Schenkel etwa doppelt so lang ist als der geschlossene, letzterer also ca. 15 cm lang wird. Hierzu läßt man das Rohr vor der Flamme an der bezeichneten Stelle auf ungefähr halbe Weite einsinken und biegt um. Die Schenkel sollen alsdann parallel stehen und sich fast berühren. Nun wird das Rohr gefüllt, indem man die Substanz in den offenen Schenkel bringt und durch die Biegung in den geschlossenen Schenkel überführt. Hierauf läßt man in den offenen Schenkel (am bequemsten aus einer Hahnbürette) Quecksilber einfließen, bis dasselbe auf beiden Seiten etwa 2 cm unter dem geschlossenen Ende steht. Ist die Substanz flüssig, so hat sie sich

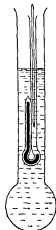


Fig. 75

¹⁾ Ch. News 35, 59 (1876)

²⁾ Carls Report f. Experim. Physik 14, 103 (1877)

³⁾ Maandblad voor Natuurwetenschappen 6, 77, 113 (1878)

⁴⁾ Soc. 33, 176 (1878) — Ch. News 37, 63 (1878)

⁵⁾ B. 24, 944 (1891)

von selbst über dem Quecksilber gesammelt, sonst bringt man sie leicht durch vorsichtiges Erhitzen und Schmelzen nach oben. Etwa im offenen Rohre zurückgebliebene Teile der Substanz schaden keineswegs. Nunmehr bringt man die Substanz im geschlossenen Schenkel zum schwachen Sieden und erreicht dadurch, daß Luft, die in ihr oder an der Rohrwand absorbiert ist, durch die feine Capillare entweicht. Dann läßt man vorsichtig so viel Quecksilber zufließen, daß das obere Ende des geschlossenen Schenkels bis in die weitere Capillare hinein mit der flüssig erhaltenen Substanz erfüllt ist, und schmilzt die feine Capillare mit einer kleinen Stichflamme in der Mitte ab. Bei richtiger Ausführung bleibt in der capillaren Spitze nur eine minimale Gasblase zurück, die auf die Genauigkeit der Bestimmung ohne Einfluß ist und durch Verhinderung eines Siedeverzuges im Gegenteil vorteilhaft wirkt. Endlich entleert man den offenen Schenkel bis zur Biegung von Quecksilber, indem man das U-Rohr, den geschlossenen Schenkel nach abwärts, bis zur Horizontalen neigt.

Nachdem so das Rohr zum Versuche fertiggestellt ist, bringt man es in das Heizrohr eines V. Meyer'schen Dampflichteapparates, das mit einer passend gewählten Heizflüssigkeit beschickt ist. Das U-Rohr wird möglichst vertikal und freischwebend so aufgehängt, daß es sich mit seinem unteren Ende ca. 10 cm vom Boden des Gefäßes und mit seiner capillaren Spitze ca. 5 cm unterhalb des Flüssigkeitsspiegels befindet. Das offene Ende ragt aus der Heizflüssigkeit heraus. Die ganze Anordnung zeigt die Figur 75.

Man erwärmt und sobald sich eine Dampfblase gebildet hat, reguliert man die Heizung so, daß das Quecksilber im geschlossenen Schenkel möglichst langsam sinkt, in dem Augenblicke, wo die Quecksilberkuppen in beiden Schenkeln die gleiche Höhe haben, gibt das Thermometer die Siedetemperatur für den herrschenden Barometerstand an. Den „normalen“ Siedepunkt findet man, indem man das Quecksilber im offenen Schenkel um ebenso viele Millimeter über das Niveau treibt, als der Barometerstand unter 760 liegt. Es genügt hierbei eine Schätzung nach dem Augenmaße. Auf den Flüssigkeitstropfen braucht man nicht Rücksicht zu nehmen.

Genauer erhält man die Siedetemperatur, wenn man durch abwechselndes geringes Steigern oder Erniedrigen der Temperatur die Quecksilberkuppen bald in der einen und bald in der anderen Richtung bewegt und jedesmal das Thermometer abliest, sobald die richtige Einstellung erreicht ist. Man nimmt dann den Mittelwert der Bestimmungen.

Bedingung für die Anwendbarkeit der Methode ist, daß die Substanz vollkommen rein und unveränderlich ist, nicht über 300° siedet und von Quecksilber nicht angegriffen wird. Man reicht in jedem Falle mit 0,1 g aus.

Siedepunktregelmäßigkeiten ¹⁾

1 Regelmäßigkeiten bei homologen Reihen ²⁾

Mit steigendem Molekulargewichte nehmen die Siedepunkte homologer Verbindungen zu, und zwar innerhalb der einzelnen Gruppen ziemlich regelmäßig um bestimmte Beträge

So zeigen die homologen Alkohole, Säuren, Ester, Aldehyde und Ketone eine ungefähre Differenz ³⁾ von 19—25° für jedes CH₂

Bei den Homologen des Benzols ist diese Siedepunktdifferenz fast konstant 20—22°

Bei den aromatischen Aminbasen beträgt dieselbe nur 10—11°

Das Pyridin und seine Homologen zeigen eine Differenz von 19—23°

Die Differenzen der Siedepunkte der normalen Paraffine und aliphatischen Alkylhalogene nehmen von ca 35° Differenz zwischen den beiden ersten Gliedern für je CH₂ um zwei Grade ab

Für die aus normalen Alkoholen gebildeten Äther und Ester gilt die Regel, daß die Differenzen der Siedepunktunterschiede um 40 kleiner werden, je größer das eintretende Radikal ist

2. Regelmäßigkeiten bei Isomeren

Hier gilt der Satz, daß, je verzweigter die Kohlenstoffkette ist, desto niedriger der Siedepunkt. Unter den aliphatischen Alkoholen siedend am höchsten die primären, dann die sekundären, endlich die tertiären Alkohole

Bei stellungsisomeren Alkoholen, Ketonen und einfach substituierten Halogenverbindungen sinkt der Siedepunkt in dem Maße, als der Substituent gegen die Mitte des Moleküls rückt

Enthalten die Verbindungen mehrere Halogenatome, so liegt der Siedepunkt um so niedriger, je näher die Halogenatome aneinander gelagert sind

In der Benzolreihe siedend im allgemeinen am höchsten die Ortho-, dann die Meta- und endlich die Paraverbindungen. Zwischen Meta- und Paraverbindungen ist die Differenz oftmals gering

3 Regelmäßigkeiten bei Substitutionsprodukten

a) Halogene. Das erste eintretende Halogenatom verursacht die größte Siedepunkterhöhung, das dritte Halogenatom bewirkt eine noch geringere Abnahme der Flüchtigkeit als das zweite

Wird ein Wasserstoffatom des Methylrestes eines gechlorten oder gebromten Äthers (Äthylens) durch ein Bromatom ersetzt, so steigt

¹⁾ Hesse in Fehlings Handbuch 6, 655ff. — Markwald, Über die Beziehungen zwischen dem Siedepunkte und der Zusammensetzung chemischer Verbindungen. Berlin 1888. — Siehe auch S 121

²⁾ Siehe hierzu auch Biach, Z phys 50, 43 (1904)

³⁾ Bei sekundären Alkoholen ist die Differenz oftens geringer 13—15°
Musset, Bull. Ac. roy. Belg. 1906, 775

der Siedepunkt je nach der Stellung des eintretenden Brom-Atoms um 38 oder $2 \times 38^\circ$

Die Flüchtigkeit der Cyanverbindungen wird dagegen durch den Eintritt negativer Radikale erhöht

Chlorverbindungen sieden niedriger als Bromverbindungen, diese niedriger als Jodverbindungen. Die Differenz bei der Vertretung eines Chlor- durch ein Bromatom beträgt $22-25^\circ$, die Vertretung von Brom durch Jod bewirkt eine Siedepunktsteigerung von ca 30°

b) Hydroxylgruppe. Die Siedepunktserhöhung beim Übergang eines Kohlenwasserstoffs in einen Alkohol sowie eines einwertigen in einen mehrwertigen Alkohol, endlich eines Aldehyds in die zugehörige Säure beträgt rund 100° (Marckwald)

c) Substitution durch Sauerstoff (Henry)

Beim Übergange von Kohlenwasserstoffen in Monoketone findet eine starke, beim weiteren Übergange der letzteren in Diketone eine viel geringere Erhöhung des Siedepunktes statt, namentlich bei Orthodiketonen. Beim Übergange eines Alkohols in die entsprechende Säure, eines Äthers in den Ester und weiter das Säureanhydrid findet jedesmal eine Steigerung des Siedepunktes um ca 45° statt.

Bei der Verwandlung eines Halogenalkyls in das Säurehalogenid bewirkt der Ersatz von H_2 durch O eine Siedepunktserhöhung von ca 30° . Bei den Nitrilen dagegen (siehe oben) bewirkt auch hier der Eintritt des negativen Substituenten ein Sinken des Siedepunktes.

Allgemein ist nach Henry bei gleichen Atomgewichten die Verminderung der Flüchtigkeit, welche durch Eintritt eines negativen Elementes statt eines Wasserstoffatoms im Methan bewirkt wird, um so größer, je negativer das Element ist.

4. Gesättigte und ungesättigte Verbindungen.

Die Derivate der Paraffine und der Olefine zeigen im allgemeinen entsprechende Siedepunkte, während die analogen Verbindungen der Acetylenreihe höher sieden.

5. Verbindungen, welche aus zwei Komponenten unter Wasseraustritt entstehen

Nach Beketow und Berthelot ergibt sich, wenn zwei Verbindungen sich unter Wasserabspaltung vereinigen, der Siedepunkt der entstehenden Substanz, wenn man von der Summe der Siedepunkte der Komponenten $100-120^\circ$ abzieht.

Dementsprechend sieden nach Marckwald die Athylester alle Säuren um $32-42^\circ$ niedriger als die entsprechenden Säuren.

Denkt man sich nach Flawitzky die verschiedenen Alkohole aus Carbinol durch Paarung mit anderen Alkoholen unter Wasseraustritt entstanden, so ist die Differenz der Summe der Siedetemperaturen des Methylalkohols und desjenigen Alkohols, dessen Radikal das Wasserstoffatom der Methylgruppe substituiert, und des durch Kombination entstandenen Alkohols für primäre Alkohole mit nor-

maler Kette nahezu konstant $40,6^{\circ}$, für solche mit Isoadikalen 33° , für sekundäre Alkohole 50° , für tertiäre $51,8^{\circ}$

6. Entsprechende Verbindungen verschiedener Körperklassen.

In der Fettreihe üben die Gruppen COCH_3 , COOCH_3 und COCl gewöhnlich gleichen Einfluß auf den Siedepunkt aus. Auch durch Austausch von Chlor gegen Methoxyl tritt oftmals keine Änderung des Siedepunktes ein.

In anderen Substanzen ist wieder Chlor mit der Äthoxylgruppe gleichwertig.

Eine entsprechende Siedepunktgleichheit findet auch bei den Phenolen und den entsprechenden Aminen statt.

Literatur über Siedepunktsgesetzmäßigkeiten.

- Kopp, Ann **41**, 86, 169 (1842) — **50**, 142 (1844) — Pogg **81**, 374 (1850) — Ann **96**, 1 (1856)
 Beketow, Über einige neue Fälle der chemischen Paarung und allgemeine Bemerkungen über diese Erscheinung. Petersburg 1853
 Berthelot, Ann Chim Phys (**3**), **48**, 422 (1856)
 Schröder, Pogg **79**, 34 (1858)
 Wanklyn, Ann **137**, 38 (1866)
 Dittmar, Sup **6**, 313 (1868)
 Henrichs, Jb **1868**, 10
 Schorlemmer, Ann **161**, 281 (1872)
 Zincke u Franchimont, Ann **162**, 39 (1872)
 Graebe, B **7**, 1629 (1874)
 Stadel, B **11**, 746 (1878)
 Hahn, Inaug-Diss. Tübingen (1879)
 Donzel, Ann **195**, 215 (1879)
 Sabajaneff, Ann **216**, 243 (1882)
 Schröder, B **16**, 1312 (1883)
 Bauer, Ann **229**, 198 (1885)
 Naumann, Thermochemie, 169—172
 Großhans, Rec **4**, 153, 248, 268 (1885) — **5**, 118 (1886)
 Gartenmeister, Ann **233**, 249 (1886)
 Flawitzky, B **20**, 1948 (1887)
 Dobiner, Ann **243**, 1 (1888)
 Pinette, Ann **248**, 42 (1888)
 Lossen, Ann **243**, 64 (1888)
 Ostwald, Lehrb. der allg. Chemie 337
 Ramago, Proc. Camb. Phil. Soc **12**, V, 445 (1904)
 S. Young, Phil. Mag **9**, 1 (1906)
 Henry, C **103**, 603 (1886) — **106**, 1089, 1165 (1888) — Bull. Ac. roy. Belg **1907**, 842
 Muset, Bull. Ac. roy. Belg **1907**, 775
 Hinrichs, C **r** **144**, 431 (1907)

Prüfung des Thermometers¹⁾

Da die kauflichen Thermometer wohl niemals genau sind, müssen sie vor erstmaligem Gebrauche und auch späterhin von Zeit zu Zeit

¹⁾ Wiehe, Z. anal. **30**, 1 (1891) — Marchia, Z. phys. **29**, 1 (1899) — Crafts, Am. **5**, 307 (1884) — B **20**, 709 (1887) — Jaqueroed u. Wassner, B **37**, 2533 (1904)

kontrolliert werden. Im allgemeinen genügt es dabei, den Nullpunkt (Schmelzpunkt des Eises), ferner den dem Siedepunkte des Wassers (100° bei 760 mm), des Naphthalins (217,7 bei 760 mm), des Diphenyls (254,9 bei 760 mm) und des Benzophenons (305,4 bei 760 mm) entsprechenden Wert für das Thermometer (Faden natürlich ganz im Dampf) zu bestimmen und die entsprechenden Korrekturen für die zwischenliegenden Grade zu interpolieren.

Folgende Tabelle gibt die dem wechselnden Drucke entsprechenden Siedepunkte dieser leicht in vollkommen reinem Zustande erhaltlichen Verbindungen

b	Wasser	Naphthalin	Diphenyl	Benzophenon
720 mm	98 5° C	215 4	252 5	302 9
725	98 7	215 7	252 8	302 2
730	98 9	216 0	253 1	305 5
735	99 1	216 2	253 4	303 8
740	99 3	216 5	253 7	304 2
745	99 4	216 8	254 0	304 5
750	99 6	217 1	254 3	304 8
755	99 8	217 4	254 6	305 1
760	100 0	217 7	254 9	305 4
765	100 2	218 0	255 2	305 8
770	100 4	218 3	255 5	306 1

Man nimmt die Prüfung am besten in einer V. Meyerschen Dampfdichtebestimmungsrohre vor, die oben mit Rückflußkühler versehen wird, in den das Thermometer mittels eines Platindrahtes freischwebend einige Zentimeter über dem Spiegel der siedenden Flüssigkeit aufgehängt wird.

Hat man ein Normalthermometer zur Verfügung, so befestigt man das zu prüfende Thermometer derart an dasselbe, daß die Quecksilberkugeln sich in gleicher Höhe befinden und erhitzt die beiden Thermometer langsam in einem Flüssigkeitsbade und notiert die Differenzen.

Für das Bestimmen von Schmelz- und Siedepunkt verwendet man Thermometer mit möglichst kurzem Quecksilberreservoir.

Dritter Abschnitt

Löslichkeitsbestimmung.¹⁾**I Bestimmung der Löslichkeit fester Substanzen in Flüssigkeiten.**

Unter Löslichkeit oder „Löslichkeitszahl“ eines festen Körpers gegenüber einer bestimmten Flüssigkeit sei das Maximum der Gewichtsmenge an demselben verstanden, welches, ohne daß Übersättigung besteht, unter bestimmten Verhältnissen, durch die Gewichtseinheit der Flüssigkeit in Lösung erhalten bleiben kann.

Die Löslichkeit ist in erster Linie von der Temperatur abhängig, jeder Temperatur entspricht eine bestimmte Löslichkeitszahl.

Im allgemeinen ändert sich die Löslichkeit nicht proportional der Temperatursteigerung, meist wächst sie mit einer Erhöhung der letzteren, doch ist auch der umgekehrte Fall (namentlich bei organischen Calcium- und Zinksalzen) nicht allzu selten.

Die Verfahren zur quantitativen Löslichkeitsbestimmung bei der herrschenden Zimmertemperatur einerseits und bei höheren oder tieferen bestimmten Temperaturen andererseits sind etwas verschieden.

A. Löslichkeitsbestimmung bei Zimmertemperatur.

Diese Operation wird gewöhnlich nach der Methode von V Meyer²⁾ folgendermaßen vorgenommen.

Die zu untersuchende Substanz, bzw die miteinander zu vergleichenden Substanzen werden in einem (bzw zwei gleich großen), 50—60 cm fassenden Reagensglase in dem heißen Lösungsmittel gelöst, hierauf die Reagensrohren in ein geraumiges Becherglas mit kaltem Wasser gestellt und nun mit scharfkantigen Glasstäben so lange kraftig umgerührt, bis der Rohreninhalt die Temperatur des umgebenden Wassers angenommen hat. Nach zweistündigem ruhigem Stehen notiert man die Temperatur, rührt nochmals sehr heftig um, filtriert dann sofort die für die Bestimmung erforderliche Menge durch trockene Faltenfilter in mit den Deckeln gewogene Tiegel und wägt die Flüssigkeit und dann den Abdampfdruckstand, resp bestimmt auf beliebige Art — z B durch Titration — die Menge der in der gewogenen Lösung enthaltenen Substanz.

Natürlich muß man so viel Substanz zur Bestimmung verwenden, daß beim Erkalten noch ein Teil wieder ausfällt, eventuell wird eine Übersättigung durch Impfen mit einem Krystallstäubchen verhindert. Setzt sich die ungelöst gebliebene Substanz gut ab, so

¹⁾ Siehe hierüber auch V Rothmund, Löslichkeit und Löslichkeitsbestimmung, Leipzig 1907, S 21 ff.

²⁾ B 8, 099 (1875)

kann auch einfach ein bestimmter Teil der Lösung herauspipettiert werden, wozu am besten die Landolt- (a)¹⁾ oder Ostwaldsche (b)²⁾ Pipette (Fig 76) dient

Oft sind geringe Übersättigungen³⁾ nur sehr schwer zu beheben, man muß daher für genaue Bestimmungen einen anderen, etwas umständlicheren Weg einschlagen. Man beschickt in solchen Fällen⁴⁾ gläserne Flaschen mit dem Lösungsmittel und überschüssiger fein gepulverter Substanz und läßt sie im Thermostaten mehrere Stunden bis zwei oder drei Tage lang rotieren. Der hierzu von Noyes benutzte Apparat (Fig 77) ist folgendermaßen konstruiert

An den Mittelpunkt eines horizontalen Messingschaftes, der innerhalb des Thermostaten angebracht ist, werden zwei ringförmige Metallbänder gelötet, deren Durchmesser so beschaffen ist, daß die

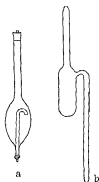


Fig 76

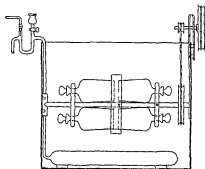


Fig 77

Boden der zu schüttelnden Flaschen gerade in sie hineinpassen. Um die Flaschen in ihrer horizontalen Lage festzuhalten, wird der Hals einer jeden derselben zwischen zwei elastische Metallstücke eingeklemmt. Ein Gummiring, der über ein Rad nahe dem Ende des Schaftes und über ein zweites kleineres Rad auf einer horizontalen Achse an der Spitze des Thermostaten geht, dient dazu, die Kraft von einem kleinen Motor zu übertragen. Der Schaft macht ungefähr 20 Umdrehungen in der Minute. Eine ähnliche, von Ostwald angegebene Konstruktion⁵⁾ zeigt nebenstehende Figur (78)

Ein rechteckiger Kasten von Zinkblech mit Kupferbrennscheiben, resp ganz aus Kupfer, und mit vier Füßen, ist von einem Wärme-

¹⁾ Z phys 5, 101 (1890)

²⁾ Ostwald Luther, Hand- und Hilfsbuch, 2 Aufl, S 132 und 283

³⁾ Namentlich bei in Wasser gelösten Säuren, Paul, Z phys 14, 112 (1894)

⁴⁾ Noyes, Z phys 9, 606 (1892) — Paul, Z phys 14, 110 (1894)

⁵⁾ Zu beziehen von Max Kähler u Martini, Berlin W, Wilhelmstraße 50 und von Fritz Kohler, Leipzig

schutzmantel aus Filz umgeben und mit drei Glasplatten, welche in Schienen hegen und leicht abzunehmen sind, bedeckt

An den Kasten gelotete Schienen tragen verstellbare Lager für eine rotierende Achse, diese nimmt die zu schüttelnden Gefäße, Erlenmeyer-Kolbchen, Probierrohren usw. und die Rührflügel auf

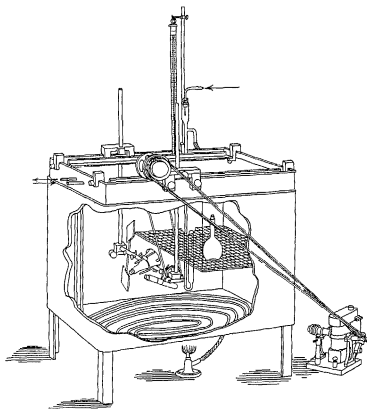


Fig 78

Auch ein Einsatz aus Drahtgeflecht zum Aufstellen der Gefäße dienend, befindet sich im Bade, bei Nichtgebrauch kann dieser entfernt werden. Die Schnurübertragung ist von der Achse nach außen geleitet, wo sie an einen Motor angelegt wird.

Die Konstruktion eines dritten, von Schroder¹⁾ angegebenen Apparates ist aus Fig 79 ohne nähere Beschreibung verständlich.

Die Schnelligkeit der Lösung ist bei gleicher Temperatur außer von dem Charakter der betreffenden Substanz namentlich von der

¹⁾ Z. phys. 11, 454 (1893)

Form ihrer Verteilung abhängig, man verwendet daher durch Pulverisieren oder Ausfällen möglichst feinkornig erhaltene Proben¹⁾

Einen einfachen und praktischen Apparat zur Beschleunigung der Lösung hat A. J. Hopkins angegeben²⁾ (Fig. 80). Ein Glaszylinder mit doppelt durchbohrtem Stopfen trägt ein 6 mm weites Glasrohr, das oben einen Schlauch mit Quetschhahn trägt und unten in ein Y-Rohr ausläuft. Der dritte Arm des letzteren ist an seinem Ende, wie die Figur zeigt, zurückgebogen. Durch die zweite Bohrung des Stopfens führt ein kurzes mit der Luftpumpe kommunizierendes Rohr. Saugt man an, so reißt der Luftstrom gesättigte Lösung nach

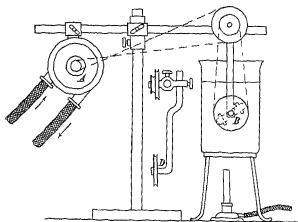


Fig. 79

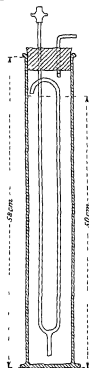


Fig. 80

oben, und neues Lösungsmittel kommt mit der am Boden des Gefäßes liegenden Substanz in Berührung.

Einen Rührer hat Meyerhoff³⁾ beschrieben.

B. Löslichkeitsbestimmungen bei höheren Temperaturen.

a) Die Löslichkeit der zu untersuchenden Substanz nimmt mit steigender Temperatur zu.

Für diesen, den weitaus häufigeren Fall sind zahlreiche Bestimmungsmethoden vorgeschlagen worden⁴⁾

¹⁾ Ostwald, Z. phys. 34, 405 (1900) — Hulett, Z. phys. 37, 385 (1901)

²⁾ Am. 22, 407 (1899) — Vgl. Richards, Am. 20, 189 (1898)

³⁾ Z. ang. Ch. 11, 1049 (1898)

⁴⁾ Natürlich sind hierunter auch die meisten unter A) angeführten Versuchsanordnungen brauchbar.

Methode von Pawlewski¹⁾

In das Probierrohrchen A (Fig 81), in welchem sich der zu untersuchende Körper und das Lösungsmittel befinden, reicht durch einen Kautschukstopfen das Rohrchen C, dessen Mundung mit drei- oder vierfach zusammengelegter Gaze oder dünner Leinwand, die man mit einem Bindfaden befestigt, unwickelt ist. Das Probierrohrchen A steht vermittels des Rohrchens C mit dem Wageglaschen B, das zur Aufnahme der bei einer gewissen Temperatur gesättigten Lösung bestimmt und beim Beginn des Versuches leer ist, in Verbindung.

Das Probierrohrchen A sowie das Glaschen B sind verbunden mit den Rohren ER und DR₁, deren Enden mit Kautschukschläuchen versehen sind. Vermittels dieser Schläuche kann durch den Apparat in einer oder der anderen Richtung Luft durchgesaugt werden. An den Rohren ER und DR₁ sind bei Anwendung flüchtiger Lösungsmittel kleine Kolben K und K₁ angesetzt. Durch Aussaugen der Luft bei R wird ein Mischen der Lösung und ihre Sättigung bewirkt. Durch Einblasen von Luft durch R wird die gesättigte Lösung, die durch die Gaze oder Leinwand filtriert wird, in das Glaschen G hinuntergedrückt. Nach der Ausföhrung eines Versuches wird das Becherglas B beiseite gestellt, abgekühlt, äußerlich getrocknet und gewogen, nach dem Abwägen wird die Lösung abgedampft.

Ein ähnliches Verfahren ruhrt von Gockel²⁾. Dasselbe dient speziell zur Löslichkeitsbestimmung fester Körper in leicht flüchtigen Lösungsmitteln bei dem Siedepunkte der letzteren.

Zum Auflösen der Substanz dient ein etwa 125 ccm fassendes kurzhalbes Kolbchen, welches mit einem doppelt durchbohrten Korke verschlossen ist. Eine Bohrung trägt das Rohr eines Rückflußkühlers, die zweite eine zur Ableitung der gesättigten Lösung bestimmte Röhre, welche mit ihrem unteren, etwas erweiterten und mit Watte gefüllten Ende in die Flüssigkeit des beschickten Kolbchens eintaucht und als Filter dient.

Dieses Ableitungsrohr ist mit einem Heizmantel umgeben, durch

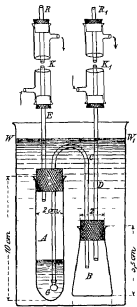


Fig 81

¹⁾ B 82, 1040 (1899) — Dolinski, Chemik Polski 5, 237 (1905).

²⁾ Forschungsberichte über Lebensmittel usw. 4, 178 (1897) — Z anal 38, 446 (1899).

welchen man einen Strom heißen Wassers ($1-2^{\circ}$ über dem Siedepunkte des Lösungsmittels) hindurchleitet

Ein zweites Kolbchen, welches zur Aufnahme und Wägung der gesättigten klaren Lösung dient, ist gleichfalls mit einem doppelt durchbohrten Korke verschlossen. Jede dieser Bohrungen trägt einen kleinen Vorstoß. Diese werden mitgewogen und dabei mit undurchbohrten Stopfen verschlossen. Während der Apparat in Tätigkeit ist, setzt man in den einen mit seinem Ende schräg aufwärts gerichteten Vorstoß das untere Ende des Röhrchens ein, welches die gesättigte Lösung aus dem ersten Kolbchen in das zweite überführen soll. Das obere Ende des zweiten vertikalen Vorstoßes ist mit einem Rückflußkühler verbunden.

Bei der Ausführung der Bestimmung wird in das Losekolbchen die Substanz in gepulvertem Zustande sowie eine zur Auflösung derselben nicht hinreichende Menge des Lösungsmittels gebracht, das Kolbchen mit Hilfe eines Wasserbades erhitzt und, um eine gewisse Bewegung der Flüssigkeit herbeizuführen, durch das obere Ende des auf das zweite Kolbchen aufgesetzten Kühlers ein Luftstrom eingeleitet, der aus dem zweiten Kolbchen durch das Abflußröhrchen und das Wattenfilter hindurch in die siedende Flüssigkeit eintritt.

Nachdem man sicher sein kann, daß die Flüssigkeit gesättigt ist, unterbricht man die Verbindung des Gebläses mit dem oberen Ende des auf das Wägekolbchen aufgesetzten Kühlers und verbindet das Gebläse nun mit dem auf dem Losekolbchen befindlichen Kühler. Dadurch treibt man durch das Filter und das von außen erwärmte Abflußröhrchen einen entsprechenden Teil der Lösung in das zweite Kolbchen. Man wägt letzteres und bestimmt in der Lösung die Menge der aufgenommenen Substanz.

Das

Lysimeter von Charles Rice¹⁾

leistet ebenfalls, wenn das zu verwendende Lösungsmittel nicht kostbar und die Substanz nicht allzuleicht loshoh ist, gute Dienste. Es gestattet in einfacher

Weise die Bestimmung bei beliebigen Temperaturen vorzunehmen, ohne durch Verflüchtigung des Lösungsmittels (die bei den weiter oben angeführten Methoden nicht ganz vermieden werden kann) Verluste zu veranlassen.

Der Apparat (Fig. 82) besteht aus einem 15 cm langen, 1 cm weiten Glasrohre, oben durch den Glasstopfen c, unten entweder durch einen bei f durchlochenden Einsatz e oder auch durch einen Stopfen b verschließbar. Er wird mit Baumwolle gefüllt in das Rohr

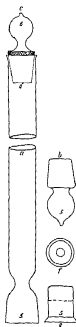


Fig. 82

¹⁾ Am Soc 16, 715 (1894)

eingesetzt und mittels Platindrahtes festgebunden. Man hängt den Apparat in ein auf die gewünschte Temperatur erhitztes, das Lösungsmittel und überschüssige Substanz enthaltendes weites Reagensglas so weit ein, daß nebst dem Stopfen C nur ein kleiner Teil des Rohres über den Flüssigkeitsspiegel herausragt. Wenn Temperaturengleich stattgefunden hat, zieht man den Stopfen C heraus, und läßt dadurch die filtrirte Lösung in a eintreten. Man läßt nun die Lösung nochmals durch Heben des Rohres zurückfließen und wiederholt das Füllen. Dadurch wird eine gleichmäßige Konzentration der Flüssigkeit erzielt. Schließlich wird die teilweise gefüllte Rohre A mit C verschlossen, herausgehoben, umgekehrt, der Einsatz e entfernt und durch b ersetzt, das Rohr äußerlich gereinigt und nach dem Erkalten gewogen. Die Gewichtszunahme entspricht der Summe von Lösungsmittel und gelöster Substanz. Man spült den Rohrinhalt in ein gewogenes Becherglas, verdampft das Lösungsmittel und wägt wieder oder titriert, falls dies möglich ist.

Einen ähnlichen Apparat hat übrigens schon Rudorff¹⁾ beschrieben.

Alle angeführten Methoden versagen, falls es gilt, die Löslichkeit flüchtiger, nicht titrierbarer Substanzen zu bestimmen. Für solche Fälle konnte man sich so helfen, daß man ein graduirtes Lysimeter verwendet, die Menge der eingefüllten Lösung mißt und — das spezifische Gewicht des Lösungsmittels als bekannt vorausgesetzt — dadurch dessen Gewicht erfährt. Die Volumänderung durch die gelöste Substanz kann bei nicht allzu löslichen Körpern vernachlässigt werden.

Gehaltsbestimmung mittels des versenkten Schwimmers Ostwald-Luther, Hand- und Hilfsbuch 2 Aufl., 146, 284

Löslichkeitsbestimmungen von sehr löslichen Substanzen

Kenrick²⁾ verfährt zur Löslichkeitsbestimmung von sehr löslichen Substanzen, die außerdem nur in kleinen Quantitäten zur Verfügung stehen, folgendermaßen:

Der Apparat (Fig 83) besteht aus einem Glasgefäße a von 14 cm Weite und 8 cm Länge. Dasselbe wird in einem federnden Drahtgerüst festgehalten, welches um die Achse b drehbar ist und durch die Kurbel c des Gattermannschen Rührers in oszillierende

¹⁾ Z ang 3, 633, (1890) — Weitere Methoden zu Löslichkeitsbestimmungen V Meyer, B 8, 998 (1875) — Michaelis, ausführl. Lehrbuch der anorg. Ch. 1, 186 — Kohlrei, Z anal 18, 239 (1879) — Alexejew Wied 28, 305 (1886) — Meyerhoffer, Z phys 5, 99 (1890) — Reicher und van Deventer, Z phys 5, 560 (1890) — Bodlander, Z phys 7, 315, 358 (1891) — Trevor, Z phys 7, 469 (1891) — Heinr Goldschmidt, Z phys 17, 153 (1895) — Kuster, Z phys 17, 362 (1895) — Hartley und Campbell, Soc 98, 742 (1908)

²⁾ B 30, 1752 (1897)

Bewegung gesetzt wird. Mit dem verengten Teile d, welcher Baumwolle enthält, ist das zweite zur Aufnahme des Filtrates bestimmte Gefäß f durch das Capillarrohr e verbunden. Die Verschlußrohre g ist unten mit einem Stück Gummischlauch versehen und trägt in der Mitte ein einfaches Ventil, welches aus einem über eine kleine Öffnung geschobenen Kautschukschlauch besteht. Nachdem man die Verschlußrohre fest eingedrückt hat, werden die geeigneten Mengen Substanz und Lösungsmittel in das Gefäß gebracht, der Gummistopfen heruntergeschoben und mit Draht festgebunden. Das obere Ende der Verschlußrohre wird mit einem Stück Schlauch und Glasstab geschlossen und der Apparat in das Bad gestellt. Nach 4 bis 5 stündigem Schütteln entfernt man die Verbindungsstange i und gibt dem Apparate die durch punktierte Linien gezeichnete Stellung. Der

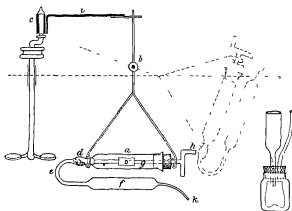


Fig. 83

Verschluß wird dann gelockert und die Spitze k abgebrochen, wobei der Überdruck in a meistens genügt, um das ganze Filtrat in f hineinzutreiben, nötigenfalls bläst man Luft bei h hinein durch Quetschen eines damit verbundenen kurzen Kautschukschlauches. Das Ventil verhindert das Zurücktreten der Flüssigkeit. Nach Entfernung des Apparates aus dem Bade bricht man das Capillarrohr bei e ab und läßt das Filtrat in ein gewogenes Wägeröhrchen fließen.

Um der Umständlichkeit des wiederholten Anschmelzens der Capillarrohre vorzubeugen, kann man sich der in Figur 83, rechts, gezeichneten Anordnung bedienen, wobei das Filtrat direkt in ein gewogenes, von einer etwas größeren Flasche umgebenes Wägeröhrchen fließt. Der Hauptvorteil des Apparates ist, daß man mit vollständig verschlossenem Gefäße arbeitet, wodurch Verdampfung und damit verbundene Konzentrations- und Temperaturänderungen vermieden werden.

Beurteilung der Löslichkeit schwer löslicher Körper aus der elektrischen Leitfähigkeit der Lösungen. Kohl-

rausch und Holborn, Das Leitvermögen der Elektrolyte, Leipzig 1898 — Kohlrausch und Rose, Wied 50, 127 (1893) — Z phys 12, 234 (1893) — 44, 197 (1903) — Bottger, Z phys 46, 521 (1903)

β) Die Löslichkeit der zu untersuchenden Substanz nimmt mit steigender Temperatur ab

In solchen Fällen wird man analog verfahren wie Jacobsen¹⁾ bei der Untersuchung des xylidinsäuren Zinks

Für die höheren (über 30° liegenden) Temperaturen geschah die Bestimmung in sehr bequemer Weise, indem eine mehr und mehr verdünnte Lösung von bekanntem Gehalte im Wasserbade oder für 100° übersteigende Temperaturen in Glasrohren eingeschmolzen, im Luftbade langsam bis zur beginnenden Trübung erhitzt wurde

Bekanntlich liefert die umgekehrte Methode der Abkühlung bei Salzen mit normaler Löslichkeit nur sehr ungenaue Resultate, selbst wenn diese Löslichkeit sehr schnell mit der Temperatur zunimmt. Die durch Ausscheidung des ersten Partikelchens frei werdende Wärme verzögert die Ausscheidung der Nachbain. Die umgekehrten Verhältnisse lassen es verständlich erscheinen, daß bei der für das xylidinsäure Zink angewandten Methode die Trübung ganz momentan eintritt, so daß man schon bei der ersten Beobachtung kaum um einen Grad im Zweifel bleibt. Nur für niedere Temperaturen muß die Bestimmung durch Eintrocknen der Lösungen ausgeführt werden, weil unter 20° die Ausscheidung des Salzes sich nicht durch eine allgemeine Trübung zu erkennen gibt, sondern das ausgeschiedene Salz in Form sehr zarter Blattchen auftritt.

Um die gesättigten Lösungen eindampfen zu können, ohne Verluste durch Verspritzen usw. befürchten zu müssen, bedient man sich nach Trevor²⁾ der sogenannten Liebigschen Enten aus resistantem Glase, an welche, wie die Figur 84 zeigt, eine Glasrohre als Schornstein angefügt wird. Die Gewichtszunahme der Ente wird bestimmt

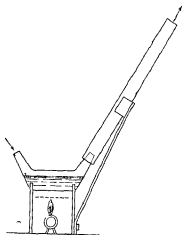


Fig 84

¹⁾ B 10, 869 (1877)

²⁾ Z phys 7, 469 (1891)

C. Fraktionierte Löslichkeitsbestimmungen

können zur Untersuchung auf Eintheiligkeit der Substanz verwendet werden, z. B. bei der Prüfung eines Barium- oder Kaliumsalzes auf einen etwaigen Gehalt an Isomeren. Siehe Schonholzer, Diss., Zürich, 1907, S. 14, 16.

D. Beziehungen zwischen Lösungsmittel und zu lösendem Stoffe.

Ostrowsky¹⁾ stellt folgende drei Sätze auf

Jede Verbindung löst sich in ihren Homologen auf

Alle Stellungsisomeren Verbindungen sind einander löslich

Alle polysubstituierten Verbindungen eines beliebigen Stoffes lösen sich einander auf, falls die wasserstoffsubstituierende Gruppe eine und dieselbe ist

Schwerlösliche bzw. unlösliche aromatische Hydroxylverbindungen lösen sich, wenn man sie mit Wasser und leicht wasserlöslichen Hydroxylverbindungen zusammenbringt

10 Teile Phenol mit 3 Teilen Resorcin gemischt sind in jedem Verhältnisse in Wasser löslich, ebenso werden die verschiedenen Kresole durch die 2—3fache Resorcinmenge mit Wasser mischbar usw.²⁾

Von zwei isomeren Körpern besitzt derjenige mit dem niedrigeren Schmelzpunkte die größere Löslichkeit, das Verhältnis der Löslichkeiten zweier isomerer Körper ist konstant und von der Natur des Lösungsmittels unabhängig

Bei isomeren Säuren ist nicht nur die Reihe der Löslichkeiten der freien Säuren übereinstimmend mit der ihrer Schmelzpunkte, sondern auch die Salze derselben zeigen ein analoges Verhalten

Von isomeren Verbindungen ist ferner diejenige meist löslicher (wenigstens in Wasser), welche eine weniger symmetrische Anordnung besitzt, in der aromatischen und in der Pyridinreihe sind dementsprechend die p-Verbindungen am schwersten löslich

Die Wasserlöslichkeit nimmt im allgemeinen mit steigendem Kohlenstoffgehalte ab, mit der Zunahme der Sauerstoffatome dagegen zu

Stark hydroxylhaltige Körper (mehrwertige Alkohole) sind in Äther schwer löslich. Unter den Salzen mit Schwermetallen sind die Bleisalze der Olsäurereihe durch ihre Ätherlöslichkeit charakterisiert. Auch Kupfersalze sind oftmals in organischen Lösungsmitteln löslich. Gewisse Ammoniumsalze werden leicht von Chloroform aufgenommen. In Alkohol sind im allgemeinen nur die Salze der Alkalien löslich.

Literatur über Löslichkeitsgesetzmäßigkeiten.

Carnelly, Phil. Mag. (5), 13, 180 (1882) — Carnelly u. Thomson, Soc. 53, 782 (1888)
Ostwald, Allgem. Chemie 1, 1067

¹⁾ J. pr. (2) 76, 264 (1907)

²⁾ D. P. A. F. 21578 (1906)

Henry, C r **99**, 1157 (1890) — **100**, 80, 943 (1890)
 Schroeder, Z phys **11**, 449 (1893)
 Lobry de Bruyn, Rec **13**, 116 (1894)
 Walker u Wood, Soc **73**, 618 (1898)
 Vaubel J pr (2) **51**, 444 (1895) — **57**, 72 (1898) — **59**, 30 (1899)
 Lamoignon u Massol, C r **128**, 908 (1899)
 van de Stadt, Z phys **31**, 250 (1899)
 Holleman, Rec **17**, 249 (1898) — **22**, 273 (1903)
 Rothmund, Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung S 112 ff (1907)

II. Bestimmung der kritischen Lösungstemperatur ¹⁾ (K L T)

Franz T C D = Température critique de dissolution — Engl C S P = critical solution point, C T S = critical temperature of solution

Bringt man zwei nicht vollkommen mischbare Flüssigkeiten A und B zusammen, so bilden sie zwei Phasen, deren eine aus der gesättigten Lösung von A in B, die andere aus der gesättigten Lösung von B in A besteht

Bei Erhöhung der Temperatur andert sich die Konzentration der Lösungen gewöhnlich in dem Sinne, daß die beiden konjugierten Löslichkeiten größer werden, bis schließlich bei einem bestimmten Punkte die Zusammensetzung der beiden Phasen identisch wird, d h vollkommene Mischbarkeit tritt (kritische Lösungstemperatur)

Der bevorstehende Übergang der beiden Phasen in eine macht sich durch das Auftreten der kritischen Trübung²⁾ bemerkbar einer schonen Opaleszenz, die im auffallenden Lichte blau, im durchgehenden braunrot erscheint

Die kritische Lösungstemperatur ist für reine Substanzen eine Konstante, deren Bestimmung in vielen Fällen für den Organiker von Wert sein kann

So hat sie z B für die Analyse der Alkohole, von Nitroglycerin,³⁾ der Fette,⁴⁾ Petroleumarten⁵⁾ und des Harns⁶⁾ Anwendung gefunden

Die K L T ist nämlich schon durch sehr kleine Zusätze eines dritten Körpers, der nur in einer der beiden Flüssigkeiten löslich sein soll, alterierbar

Durch die Bestimmung der K L T kann man daher sowohl die Reinheit, bzw Gleichartigkeit verschiedener Fraktionen eines Destillates ermitteln,⁷⁾ als auch vor allem Feuchtigkeits Spuren, z B in

¹⁾ Rothmund, Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung, Leipzig, Ambr Barth 1907, S 31, 66 ff, 76 ff, 153, 162

²⁾ Nähere Angaben und Literatur Rothmund, Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung, 1907, S 76

³⁾ Crismer, Ac roy Belg **30**, 97 (1895) — Bull Soc Chim Belg **18**, 1 (1904) — **20**, 294 (1906)

⁴⁾ Crismer, Bull de l'assoc Belge des chim **9**, 145 (1895), **10**, 312 (1896), **11**, 359 (1897) — Benedikt-Ulzei, Fette und Wacharten, 5 Aufl, 1908, S 104

⁵⁾ Crismer, Bull Ac roy Belg **30**, 97 (1895)

⁶⁾ Geston Atkins, British Medical Journal **1908**, 59

⁷⁾ Holleman, Bull Soc Chim Belg **1905**. — Timmermans, Z El **12**, 644 (1906) — Z phys, **58**, 129 (1907) — Andrews, Am Soc **30**, 354 (1908)

Alkoholen nachweisen und — da nach Cusmei die Veränderung der K L T dem Wassergehalte nahezu proportional ist — der Menge nach abschätzen

Beispielsweise stieg die K L T eines absoluten Alkohols, der 25 Minuten an der Luft gestanden war, um 4° , nach $1\frac{1}{2}$ Stunden um $12\frac{4}{10}^{\circ}$

Besonders einfach gestaltet sich das Verfahren, wenn man in offenen Gefäßen arbeiten kann. Verwendet man z. B. ca. 99proz. Alkohol, so liegt die K L T für Butter bei etwa 54° , im Maximum 62° , während Margarine 78° zeigt. Für 91proz. Alkohol dagegen liegt die K L T der Butter bei ca. 100° , erfordert also die Anwendung von Einschmelzrohren.

Als geeignete Flüssigkeitspaare dienen etwa

Öle, Wachse, Fette, Nitroglycerin — Alkohol,
Aceton, Alkohole — Petroleum,
Fette — Eisessig,
Pyridinbasen, Phenole, Fettsäuren — Wasser,
Harn — Phenol

Eine Tabelle über alle bis dahin benutzten Flüssigkeitspaare gibt Timmermans ¹⁾

Wo man, wie z. B. beim Petroleum, ²⁾ keine einheitliche Flüssigkeit zur Verfügung hat, muß man für jede Versuchsreihe dasselbe Spezimen verwenden, und durch einen Vorversuch, etwa mit ganz reinem (trockenem) Alkohol, die K L T des Reagens ermitteln.

Beispiel 1 Bestimmung der K L T von Athylalkohol — Petroleum

Erfordernisse Eine in $\frac{1}{2}$ cm geteilte Eprouvette von 10 cm Inhalt. Käuflicher absoluter Alkohol ³⁾ — amerikanisches Petroleum in größerem Vorrat.

Ein in $\frac{1}{10}$ Grade geteiltes Thermometer, das mittels Kautschukstopfens in die Eprouvette paßt. Es muß bei den Versuchen mit der ganzen Kugel in die Flüssigkeit tauchen.

Man füllt in die Eprouvette 2 cm Alkohol, hierauf 2 cm Petroleum und erhitzt über einem Bunsenbrenner unter Umschütteln, bis die Flüssigkeit homogen wird, entfernt die Flamme und notiert die Temperatur, bei der Trübung eintritt.

Der Versuch kann beliebig oft wiederholt werden.

Nach dem Erkalten auf Zimmertemperatur fugt man 1 cm Petroleum zu, bestimmt wieder die Temperatur, bei der Trübung eintritt, usw.

¹⁾ Timmermans, Bull. Soc. Chim. Belg. **20**, 305, 386 (1908).

²⁾ Man reinigt Petroleum nach Andrews, indem man eine Zeitlang Wasserdampf durchschießt, und trocknet es nachher sorgfältig. Am. Soc. **30**, 354 (1908).

³⁾ Derselbe enthält 0.2—1.0 % Wasser.

Dann setzt man sukzessive Alkoholmengen zu und bestimmt wieder die Sättigungstemperaturen

Man erhält etwa folgende Serie

2 Vol Alkohol	+ 2 Vol Petroleum	(= 2 2)	31.7°
+ 1 "	" "	(= 2 3)	30.8°
+ 1 "	" "	(= 2 4)	30.1°
+ 2 "	Alkohol	(= 4 4)	31.7°
+ 1 "	" "	(= 5 4)	31.4°

Aus diesen Zahlen folgt, daß das kritische Gebiet erreicht wird, wenn man gleiche Volumina der Flüssigkeiten verwendet

2 Kontrolle der Entwässerung von Alkohol

Die Bestimmung mit dem Typ habe ergeben (in einem 100 cm-Rohre)

		Sättigungstemperatur
30 ccm Alkohol +	18	11.8°
	20	13.3°
	24.2	14.6°
	25.4	14.7°
	27	14.8°
	28.2 ccm Petroleum	14.8°
	29.8	14.8°
	31.8	14.75°
	32.8	14.7°
	34	14.2°
		} K L T

Die K L T ist also konstant für 27—31.8 ccm Petroleum auf 30 ccm Alkohol, oder für 4.5—5.4 ccm Petroleum auf 5 ccm Alkohol

Setzt man zu einer Probe dieses Alkohols der K L T 14.8° ein Zehntel Prozent Wasser, so wird die Konstante auf 16.6° erhöht, ein Teilstrich des in Zehntelgrade geteilten Thermometers entspricht daher 0.005 %, die Methode ist also auf $\pm \frac{1}{100,000}$ des Wassergehaltes genau, entsprechend einer Präzision von der Größenordnung einer Dichtebestimmung auf 5 Dezimalen, braucht aber unvergleichlich weniger Zeit, Material und Mühe

3 Bestimmung der K L T von Phenol — Wasser

In eine reine Epruvette wird ca 1 ccm Phenol gegeben, dann aus einer Pipette etwas Wasser zugefügt und erwärmt, bis die Flüssigkeit homogen erscheint. Tritt beim Wiederabkühlen keine Opaleszenz auf, so fügt man wieder etwas Wasser zu und wiederholt den Versuch, bis sich beim Abkühlen eine Opaleszenz zeigt

Man notiert die Temperatur, bei welcher eine dicke Trübung, die der Schichtenbildung vorangeht, auftritt

Nun wird wieder etwas Wasser zugegeben, bis die Opaleszenz ihr Maximum an Deutlichkeit erreicht, die Temperatur, bei der jetzt

beim starkeren Abkühlen Undurchsichtigkeit (Nebelbildung) auftritt, entspricht der K L T. Durch wiederholtes Bestimmen dieses Punktes durch Anwärmen und wieder Abkühlen erhält man einen genauen Mittelwert.

4 Bestimmung der K L T dieser Phenolprobe mit Harn

Man geht in ganz gleicher Weise vor und beobachtet das Auftreten der kritischen Trübung, indem man die Eprouvette gegen einen schwarzen Hintergrund hält.

Die Differenz der beiden K L T beträgt bei Harn aus einer gesunden Niere $11-16^{\circ}$ und soll nicht unter 8° liegen.

Eine Versuchsreihe erfordert nicht mehr als 5 ccm Harn.

Ist man gezwungen, in geschlossenen Gefäßen zu arbeiten, so kann man auch meist die Einschmelzrohre vermeiden. Timmermans¹⁾ benutzt in solchen Fällen den in Fig 85 skizzierten Apparat.

Der Glasstopfen A wird durch zwei Federn festgehalten, welche den Verschluss bewerkstelligen. Wenn der Dampfdruck im Innern größer als der Atmosphärendruck wird, wirkt der Stopfen wie ein Sicherheitsventil, er hebt sich einen Augenblick, um die Dämpfe austreten zu lassen, aber gleich darauf nimmt der Druck ab, und die Feder schließt den Apparat automatisch ab.

Dieser Apparat wird mit einem Kautschukring an ein Thermometer befestigt und das Ganze in ein Bad von Wasser oder Glycerin gebracht, so daß das untere Ende der Rohre, welche die zu untersuchenden Stoffe enthält, neben die Thermometerkugel in gleicher Höhe mit derselben gestellt wird, und daß die Rohre ungefähr 5 cm in das Bad eintaucht.

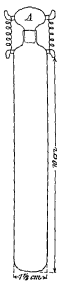


Fig 85

Vierter Abschnitt

Bestimmung des spezifischen Gewichtes.

Für die Zwecke der organischen Analyse kommt fast nur die Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Flüssigkeiten in Betracht²⁾.

¹⁾ Z phys 58, 180 (1907)

²⁾ Bestimmung des spez Gew von festen organischen Körpern nach der Schwebemethode von Retgers, Z phys 3, 289, 497 (1889), siehe Bechhold, B 22, 2378 (1889) — Lobry de Bruyn, Rec 9, 187 (1890)

Anwendung des Pyknometers

Für genaue Bestimmungen dient am besten das von Ostwald¹⁾ modifizierte Sprengelsche²⁾ Pyknometer (Fig 86)

Das konstante Volum desselben reicht von der Spitze b bis zur Marke a. Man füllt in der durch die Figur 87 veranschaulichten Weise. Steht die Flüssigkeit über a hinaus, so berührt man b mit einem Rollchen Filtrierpapier, bis der Meniscus a erreicht hat. Fehlt ein wenig Flüssigkeit, so bringt man mittels eines Glasstabes einen Tropfen derselben an das bei a befindliche Ende, der Überschuß wird wieder mittels Filtrierpapier weggenommen. Für Bestimmungen, die auf $\pm 0,0001$ genau sein sollen, genügt ein Pyknometer von 5 cem Inhalt.

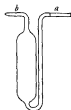


Fig 86

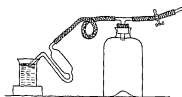


Fig 87

Um besonders auch Dichtebestimmungen stark ausdehnbarer, flüchtiger und hygroskopischer Flüssigkeiten vornehmen zu können, hat Minozzi³⁾ die aus der Figur 88 ersichtlichen Abänderungen an diesem Apparate angebracht.

Beim Einfüllen werden an die beiden Enden m und b des Pyknometers a die Ansatzstücke f und d gesteckt, die bei f mit einer Pumpe, bei d mittels eines doppelt durchbohrten Pfropfens, in dessen einer Öffnung ein Trockenrohr steckt, mit dem die Flüssigkeit enthaltenden Gefäße verbunden sind.

Nach dem Einfüllen bis zu einer Marke bei m schließt man das Pyknometer mittels c und e. Nun wird

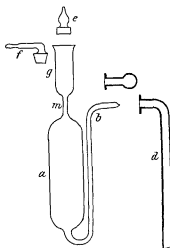


Fig 88

¹⁾ J. pr. (2), 16, 396 (1877) — 18, 328 (1878) — Hand und Hilfsbuch 2. Aufl., 142 — Vgl. Bruhl, Ann. 208, 4 (1880)

²⁾ Pogg. 160, 459 (1875)

³⁾ Atti R. Acad. dei Lincei (5), 8, 450 (1899)

das Pyknometer in ein auf 20° gebrachtes Bad gestellt, worauf die ausgedehnte Flüssigkeit eventuell nach g steigt, wo sie genügend Platz findet

Ist das Gewicht des leeren Pyknometers P, des mit Wasser gefüllten p_1 und des mit der Substanz gefüllten p_2 , so ist das spezifische Gewicht der Flüssigkeit bei der Temperatur t

$$= \frac{p_2 - P}{p_1 - P}$$

Reduktion der Dichtebestimmung auf 4° C und den leeren Raum

Es gilt hierfür die Gleichung

$$d \frac{20}{4} = \frac{m}{w} (Q - \lambda) + \lambda,$$

wo m das Gewicht der Substanz und w dasjenige des Wassers in der Luft bei 20°, Q die Dichtigkeit desselben bei 20° (0 99827) und λ die mittlere Dichtigkeit der Luft (0 0012) bedeuten, also

$$d \frac{20}{4} = \frac{m \ 0 \ 997 \ 07}{w} + 0 \ 0012$$

Ist das Wassergewicht w eines Pyknometers bei 20° einmal bestimmt, so berechnet man den Wert

$$\frac{0 \ 997 \ 07}{w} = C$$

Es ergibt sich dann das auf Wasser von 4° und auf den leeren Raum bezogene spezifische Gewicht

$$d \frac{20}{4} = mC + 0 \ 0012$$

Dichtebestimmungen bei beliebiger Temperatur (man wählt gewöhnlich $t = 20^\circ$ C) vorzunehmen, gestattet der Apparat von Bruhl¹⁾ (Fig 89)

In den oberen Teil des zylindrischen Glasgefäßes a ist das in $\frac{1}{8}$ -Grade geteilte Thermometer B, zu beiden Seiten desselben die Röhrchen e und d angeschmolzen. Das Rohr e, welches etwa in der Mitte eine Marke trägt, besitzt eine Bohrung von ca $\frac{1}{8}$ mm Durchmesser, während das Rohr d eine haarfeine Capillare bildet. Beide Röhren sind mit konischen Ansätzen versehen, auf welche die Glashütchen f und g luftdicht passen. Auf den Konus des Rohres e ist auch der Ansatz des Saugrohres C luftdicht zugeschliffen.

Die Füllung des Pyknometers geschieht, indem man C und e verbindet und mit Hilfe eines auf d aufgesetzten Kautschukschlauches die Flüssigkeit durch C aufsaugt. Das Rohr C und der Schlauch werden hierauf abgenommen und das Gefäß a einige Sekunden mit

¹⁾ Ann 203, 3 (1880) — Vgl Mendelejeff, Pogg 188, 127 (1871)

der Hand fest umschlossen, bis das Thermometer sich mehrere Grade über 20° erhebt. Dann wird das Pyknometer bis zur Marke in ein mit Wasser gefülltes Gefäß getaucht, dessen Temperatur nahezu 20° ist. Binnen zwei bis drei Minuten ist das Thermometer B bis auf 20° gesunken.

Man berührt kurz vorher die Capillare d mit einem Streifen Filterpapier, und zwar so lange, bis die Flüssigkeit im Rohr e auf die Marke eingestellt ist. Die Einstellung ist ebenso genau als rasch ausführbar. Sobald die Flüssigkeit den gewünschten Stand erreicht hat, wird der Apparat aus dem Wasserbade herausgenommen, die Rohren mit den zugehörigen Hütchen verschlossen und gewogen.

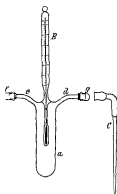


Fig. 89

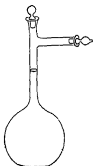


Fig. 90



Fig. 91

Die Beobachtungen werden mit jeder Substanz mindestens zwei- oder dreimal ausgeführt. Das Pyknometer wird also nach der Wägung wieder mit der Hand auf 22° angewärmt und in das Wasserbad gebracht. Ein Tropfen der Substanz, mit Hilfe eines Glasstabes an die Capillare d gehalten, wird von dieser angesaugt, so daß sich die Flüssigkeit wieder über das Niveau der Marke erhebt und von neuem eingestellt werden kann. Die Entleerung des Pyknometers geschieht endlich, indem man mit Hilfe eines auf d geschobenen Schlauches, an welchem ein Gummiball befestigt ist, die Flüssigkeit durch das Rohr e hinausdrängt.

Zur Dichtebestimmung sehr zähflüssiger Substanzen dient ein anderer Apparat von Bruhl, dessen Konstruktion aus der Figur 90 ersichtlich ist.

Dichtebestimmung bei der Siedetemperatur der Flüssigkeit. Neubeck, Z phys 1, 657 (1887).

Zur Dichtebestimmung geringer Substanzmengen hat Eichhorn¹⁾ ein Araopyknometer konstruiert (Fig. 91). Zwischen der Quecksilber-

1) Pharm. Ztg. 1890, 252 — Z. anal. 80, 216 (1891) — D. R. P. 49 683 (1891).

kugel und der leeren Schwimmkugel ist eine etwa 10 cm fassende Hohlkugel angeblasen, welche zur Aufnahme der zu wägenden Flüssigkeit dient. Beim Gebrauche füllt man diese Glaskugel mit der betreffenden Substanz, setzt den Glasstopfen so auf, daß kein Luftblaschen innerhalb der Kugel bleibt, spült die Kugel mit Wasser gut ab und setzt das Ganze in ein passendes, mit Wasser von 15° C bzw 17,5° C gefülltes Gefäß. Die Skala, welche an dem Instrumente angebracht ist, zeigt dann direkt das spezifische Gewicht der Flüssigkeit beim Ablesen des Standes am Wasserspiegel. Der Apparat kann ebensogut für Flüssigkeiten, die leichter, als für solche, die schwerer als Wasser sind, konstruiert werden.

Einen ähnlichen Apparat hat Rebenstorff¹⁾ angegeben.

Dichtebestimmung mit der Pipette²⁾

Hat man nur ganz geringe Flüssigkeitsmengen zur Verfügung, so kann man nach Ostwald immer noch auf 0,001 genaue und rasch ausföhrbare Bestimmung in folgender Weise ausföhren. In eine Pipette von 1 cm Inhalt, welche mit fast capillaren Röhren versehen ist (Fig 92), saugt man die Substanz bis zur Marke ein und bringt sie mittels eines aus Draht gebogenen Trägers auf die Wage. Der Capillardruck verhindert ein Ausfließen vollständig, wenn die Spitze abgetrocknet ist. Hat man sich ein für allemal eine Tara hergestellt, welche gleich dem Gewichte der leeren Pipette nebst ihrem Träger ist, so ergibt die erforderliche Zulage unmittelbar das gesuchte spezifische Gewicht.



Fig 92



Fig 93

Schweitzer und Lungwitz³⁾ haben ein noch verläßlicheres Instrument angegeben, dessen Konstruktion aus Fig 93 ersichtlich ist.

Anwendung der hydrostatischen Wage.

Zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Flüssigkeiten, die in genügender Menge zur Verfügung stehen, kann auch die Mohr⁴⁾-Westphalsche⁵⁾ Wage benutzt werden, mittels deren man die spezifischen Gewichte direkt mit einer für drei Dezimalen reichenden Genauigkeit ablesen kann (Fig 94).

¹⁾ Ch Ztg 28, 889 (1904)

²⁾ Ostwald-Luther, Hand- und Hilfsbuch, 2 Aufl, 142, 144

³⁾ Ann soc 15, 190 (1893)

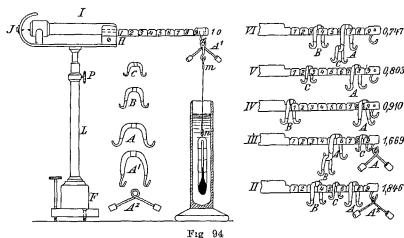
⁴⁾ Pharmazeutische Technik 1853

⁵⁾ Arch 10, 322 (1867) — Z anal 9, 23 (1870)

Die Wage besteht aus einem Stativ, dem in das Lager desselben einzulegenden Balken, einem Senkkörper von Glas mit Thermometer und den Gewichten. Der Stativfuß *f* endigt nach oben in ein mit einer Preßschraube *P* versehenes Leitungrohr *L*, worin sich das Oberteil auf und ab schieben sowie feststellen läßt. Das Oberteil trägt an einer Seite das Achsenlager *H*, auf der anderen eine Spitze *J*, die für die Einstellung des Nullpunktes dient.

Der Balken ist von Achse zu Achse in 10 Teile geteilt und gekerbt und läuft nach der entgegengesetzten Seite in ein Balanciergewicht mit Zunge aus.

Der Senkkörper ist ein kleines Thermometer von 4 cm Länge und 5 mm Durchmesser und einer Skala von 5—25° C. Am oberen Ende des Körpers ist eine Platinoase eingeschmolzen. Der Aufhängungsdraht wird in die Öse eingefügt und andererseits mit dem stärkeren Aufhängeglied *m* verbunden.



Die Gewichte sind so hergestellt, daß die drei größten (*A*, *A*₁ und *A*₂) dem Gewichte des vom Körper verdrängten destillierten Wassers bei 15° C als Normaltemperatur gleich sind. Die Schwere des Reiter *B* ist $\frac{1}{10}$, die von *C* $\frac{1}{100}$ von *A*.

Zum Gebrauche stellt man die Wage auf einen möglichst horizontalen Tisch und bringt die Zunge zum Einspielen auf den Nullpunkt.

In Wasser von 15° wird dann durch Aufhängen von *A*₂ entsprechend Figur I Gleichgewicht hergestellt.

Hat man eine Flüssigkeit, die schwerer ist, so benutzt man noch, wie die Beispiele II, III und IV zeigen, die Reiter *A*, *B* und *C*. Ist die Flüssigkeit leichter als Wasser, so wird *A*₂ abgehängt (V, VI).

Die dritte Dezimalstelle läßt sich mit Genauigkeit bestimmen, die vierte, wenn die Flüssigkeit wenig adhariert, noch schätzen

Die Drahte, an denen der Körper hängt, sind verhältnismaßig fein, trotzdem tut man gut, die bei der Justierung der Gewichte angewandte Einsenkungstiefe bei den folgenden Bestimmungen beizubehalten. Es wird diese so fixiert, daß nicht allein die Drahtdrehung, sondern noch ein dieser Drehung gleich langes Stück einfachen Drahtes sich in der Flüssigkeit befindet.

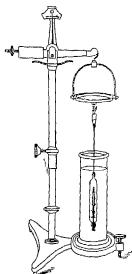


Fig 95

Oftmals wird es unangenehm empfunden, daß der feine Aufhangedraht schwierig gerade zu bringen ist, da er ob seiner geringen Dicke bei dem leisesten Fingerdruck bogenförmige Krümmungen annimmt. Man richtet denselben bequem schnurgerade, ohne daß der Schwimmkörper Gefahr läuft, verletzt zu werden, indem man ihn durch die Flamme einer gewöhnlichen Spirituslampe zieht, so daß er eben zu glühen beginnt, und dabei ein wenig spannt¹⁾

Eine abgeänderte Konstruktion (nach Reimann²⁾) gestattet, mit den üblichen Gewichtsatzstücken auszukommen. Die Konstruktion des Apparates ist aus Figur 95 ersichtlich.

Der Senkkörper wird so justiert, daß er gerade 1, 5 oder 10 g Wasser verdrängt.

Bei der Wagung in Luft wird der Auftrieb durch die Luft nicht berücksichtigt.

Zur Korrektur dieses Fehlers kann man

entweder einen Reiter benutzen, dessen Gewicht gleich dem des durch den Senkkörper verdrängten Luftvolumens ist, oder man rechnet³⁾ das wahre spez Gewicht π aus dem gefundenen Werte k nach der Korrektur (für 15°)

$$\pi = k - 0.001225 (k - 1)$$

¹⁾ Gawalowski, Z anal 30, 210 (1891)

²⁾ D R P 791 (1877) — Arch (N F) 7, 338 (1878)

³⁾ L de Koninck, Bull de l'assoc Belge des chim 18, 86 (1904)

Drittes Kapitel

Elementaranalyse.

Unter „Elementaranalyse“ der organischen Substanzen wird die quantitative Bestimmung der in kohlenstoffhaltigen Körpern vorhandenen Elemente auf dem Wege der Oxydation mit überschüssigem Sauerstoff verstanden. Elementaranalyse im engeren Sinne ist die Bestimmung von Kohlenstoff als Kohlendioxyd, im allgemeinen kombiniert mit der Wägung des zu Wasser verbrannten Wasserstoffs.

Eine qualitative Untersuchung auf Kohlenstoff bzw. Wasserstoff anzustellen, ist kaum nötig und auch auf anderem Wege als dem der Verbrennung nicht immer leicht und mit Sicherheit auszuführen. Dagegen erscheint es unerlässlich, bei Substanzen, deren nähere Zusammensetzung nicht bekannt ist, auf das Vorhandensein von Elementen zu prüfen, die entweder nur indirekt bestimmt werden — wie in der Regel der Stickstoff — oder die sonst leicht übersehen bzw. verwechselt werden können, wie der Schwefel, welcher ein zwei Sauerstoffatomen entsprechendes Atomgewicht besitzt.

Zu welchen Irrtümern das Außerachtlassen der qualitativen Analyse führen kann, sei an einigen Beispielen erläutert.

Das von Gmelin 1824 entdeckte Taurin hatte Demarcay 1838 analysiert¹⁾ und demselben die Formel $C_4H_7O_{10}N$ zugeteilt. Pelouze und Dumas²⁾ haben diese Analyse wiederholt und bestätigt.

Erst Redtenbacher³⁾ entdeckte 1846 den Schwefelgehalt dieser, nunmehr $C_4H_7O_8NS_2$ formulierten Substanz. „Es ist“ — sagt Redtenbacher — „ganz klar, wie es leicht möglich war, daß die früheren Untersucher des Taurins den Schwefel übersehen konnten, da er einerseits so innig gebunden, andererseits aber ein doppelt so großes Atom wie Sauerstoff hat, so daß der vernachlässigte Schwefelgehalt mit vier Äquivalenten Sauerstoff gerade aufging.“

¹⁾ Ann 27, 287 (1838)

²⁾ Ann 27, 292 (1838)

³⁾ Ann 57, 171 (1846)

Liebig bestimmte¹⁾ die Formel der von ihm aus dem Muskelfleische verschiedener Tiere isolierten Inosinsaure aus der Analyse des Kalam- und Bariumsalzes zu $C_{10}H_{11}O_{11}N_4$ — Gregory²⁾ und Creite³⁾ hatten seither die Substanz in Händen, Limpicht⁴⁾ untersuchte das Bariumsalz von neuem und formulierte es als $C_{13}H_{17}O_{14}N_6Ba_2$.

Endlich, nachdem die Substanz ein halbes Jahrhundert bekannt war, fand Hauser⁵⁾, daß dieselbe Phosphorsaure enthält und der Formel $C_{10}H_{13}O_8N_4P$ entspricht. Der Unterschied in der Formel, welche Liebig für die Zusammensetzung des bei 100° getrockneten inosinsauren Bariums aufgestellt hat, und Hausers Formel besteht darin, daß letztere an Stelle von zwei Sauerstoffatomen ein Atom Phosphor enthält. Dadurch ist eine Differenz im Molekulargewicht um zwei Einheiten bedingt, und deshalb können nur geringfügige Unterschiede in Bezug auf die Werte der einzelnen Bestandteile eintreten.

Daß Liebig den Phosphorgehalt der Inosinsaure übersehen hat, ist um so auffallender, als er auf Seite 321 seiner Abhandlung bemerkt „Bei seiner Lösung in heißem Wasser bietet er (der inosinsaure Baryt) eine ähnliche Erscheinung dar wie der phosphorweinsaure Baryt, wenn eine bei etwa 70° gesättigte wässrige Lösung zum Sieden erhitzt wird, so schlägt sich ein Teil des Salzes in Gestalt einer harzähnlichen Masse nieder“ usw., es erscheint aber erklärlich, da Liebig die inosinsauren Salze mit Bleichromat gemischt der Verbrennung unterworfen und daher die Verbrennungsrückstände nicht untersucht hat.

Daß es auch vorkommen kann, daß ein Bestandteil quantitativ bestimmt wird, der gar nicht vorhanden ist, zeigt die Untersuchung von Benedikt⁶⁾ über Hamaten und Brasilien, in denen er sowohl nach der Dumaschen als auch nach der Varrentrapp-Willschen Methode 1,36 bis 1,6% Stickstoff fand, während diese Körper⁷⁾ durchaus keinen Stickstoff enthalten.

Benedikt, welcher diese Verbindungen für außerordentlich schwer verbrennlich hielt, „mußte die mit Kupferoxyd innig gemischte Substanz durch 4 bis 5 Stunden zur hellen Rotglut erhitzen, bevor die Gasentwicklung völlig aufhorte“.

Der Fehler liegt also hier in einer unrichtigen Ausführung der Methode.

Es sei auch daran erinnert, daß man bei der Charakterisierung von Substanzen durch Farb.⁸⁾ oder Geruchreaktionen sehr vorsichtig sein muß.

¹⁾ Ann. 62, 317 (1847).

²⁾ Ann. 64, 107 (1847).

³⁾ Zeitschr. f. rationelle Medizin 36, 185.

⁴⁾ Ann. 133, 301 (1865).

⁵⁾ M. 16, 194 (1895).

⁶⁾ Ann. 178, 98 (1875).

⁷⁾ Halberstadt u. Reis, B. 14, 611 (1881) — Buchka u. Ereck, B. 18, 1142 (1885).

⁸⁾ Siehe auch Grafe, M. 25, 1017 (1904).

So wurde z. B. der eigentümliche „Mausegeruch“, welcher vielen Saureamiden anzuhaften pflegt, für ein charakteristisches Merkmal derselben gehalten,¹⁾ bis es sich zeigte,²⁾ daß derselbe durch Umkrystallisieren der Amide aus Ather oder Benzol vollkommen zum Verschwinden gebracht wird.

Wie das Ausbleiben der „Indopheninreaktion“ zur Entdeckung des Thiophens geführt hat, erzählt Thorpe sehr anschaulich in seiner Gedächtnisrede für Viktor Meyer³⁾ „Im Verlaufe seiner Vorlesungen über Benzolderivate war es, daß Meyer zu der vielleicht schonsten aller seiner Entdeckungen gelangte — zu der des Thiophens. Er wollte seinen Hörern die Indopheninreaktion Baeyers vorführen, die zu dieser Zeit zum Benzolnachweise diente, aber zu seinem Erstaunen zeigte sich keine Spur der charakteristischen Blaufärbung, obwohl er nach seiner Gewohnheit das Experiment kurz vor der Vorlesung ausprobiert hatte. Es stellte sich heraus, daß sein Assistent Sandmeyer — selbst eine der „Entdeckungen“ Meyers — ihm eine Probe Benzol gereicht hatte, das im Kolleg aus Calciumbenzoat durch Erhitzen dargestellt worden war, während er darauf aufmerksam machte, daß die Vorprobe mit gewöhnlichem Laboratoriumsreagens — dem Benzol purissim crystallisatum des Handels, natürlich Teerbenzol — angestellt wurde. Vielbeschäftigt, wie V. Meyer damals war, hatte er wohl diesen Zwischenfall unberücksichtigt lassen können oder wäre der Ursache desselben nicht augenblicklich nachgegangen. Aber das war nicht seine Art.

Fortuna teilt ihre Lose unparteiisch aus, und jeder kann einen Treffer machen, aber es ist nicht jedermanns Sache, zu merken, wann das Glück ihm hold ist, noch zu wissen, wann man die Gelegenheit beim Schopfe fassen muß.

Madame de Staël sagt einmal: man konnte ein recht interessantes Buch darüber schreiben, was für gewaltige Folgen oft aus kleinen Divergenzen sich ergeben, und solch eine kleine Divergenz war es, die V. Meyers Aufmerksamkeit fesselte. Sofort begann er, den Ursachen der Erscheinung nachzugehen. Alle Sorten Benzol, die in Zürich aufzutreiben waren, wurden untersucht, und bald stand es fest, daß nur Teerbenzol die Indopheninreaktion zeigt. Meyers erste Idee war, daß letztere durch ein Isomeres verursacht werde, ein zweites im Steinkohlenteer vorhandenes Benzol. In weniger als einem Monat hatte er sich aber davon überzeugt, daß es einen schwefelhaltigen Begleiter des Benzols gebe und daß Baeyers Indophenin wahrscheinlich eine Schwefelverbindung sei. — Meyer fand, daß Teerbenzol nach wiederholtem Schütteln mit Vitriolöl nicht mehr

¹⁾ Siehe z. B. Roscoe-Schorlemmers Lehrbuch 3, 461 (1884) — Beilstein, 2. Aufl. 983 (1886).

²⁾ Mason, Ch. News 57, 241 (1888) — Bonz, Z. phys. 2, 967 (1888) — Hofmann, Ann. 260, 315 (1889) — L. Meyer, B. 22, 26 (1889) — Hentschel, B. 23, 2395 (1890).

³⁾ Soc. 77, 189 (1900).

mit Isatin reagiert

Durch Destillation des beim Ausschütteln von 10 Liter Benzol mit Vitriolöl erhaltenen Produktes erhielt er einige Kubikzentimeter eines farblosen, dünnflüssigen, schwefelhaltigen Öles, das gegen 83° siedete und eine intensive Indopheninreaktion gab.“

Dieses Produkt, das V Meyer zuerst Thianthren, dann Thiophan und Thiol nennen wollte, wurde schließlich Thiophen genannt, wodurch es als schwefelhaltiges Analogon des Benzols charakterisiert wurde

Im folgenden gelangen zuerst die Methoden zur quantitativen Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff, dann die Stickstoffbestimmung zur Besprechung. Hieran schließt sich die Bestimmung der Halogene und des Schwefels, und endlich wird das Verhalten aller übrigen Elemente besprochen, welche in organischen Substanzen gefunden werden können

Erster Abschnitt

Elementaranalyse.

(Quantitative Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff)

1 Geschichtliches ¹⁾

Die Geschichte der organischen Elementaranalyse beginnt mit Lavoisiers grundlegenden Arbeiten, die diesen genialen Forscher zum Nachweise der Irrigkeit der phlogistischen Hypothese fuhren.

Bereits im Jahre 1784 spricht Lavoisier²⁾ die noch heute geltenden Grundsätze aller Methoden, welche die quantitative Bestimmung des Wasserstoff- und Kohlenstoffgehaltes der organischen Substanzen bezwecken, mit bewundernswerter Schärfe und Klarheit aus, daß nämlich bei der Verbrennung der organischen Substanzen mit einem Überschusse von Sauerstoff nur Kohlendioxyd und Wasser gebildet werden

«Mais si l'esprit de vin et les huiles sont composés principalement d'air inflammable et de substance charbonneuse, si d'un autre côté il est démontré que dans une combustion quelconque, l'air vital ou plutôt sa base que j'ai nommé principe oxygène se combine avec la substance qui brûle, enfin si principe oxygène combiné avec l'air inflammable, forme de l'eau, si, combiné avec la substance char-

¹⁾ Kopfer, Das Platin als Sauerstoffüberträger bei der Elementaranalyse, Inaug. Diss. Tübingen 1877 — Dennstedt, Die Entwicklung der organischen Elementaranalyse, Stuttgart 1899

²⁾ Mem. de l'Acad. royal des sciences 1784, 593 — Siehe auch ferner Mem. de l'Acad. 1784, 448 — Traité de chimie 2. ed., 2, 171 — Oeuvres de Lavoisier 3, 773 (1866) — Kopp, Geschichte der Chemie 4, 249

bonneuse, il forme de l'air fixe ou acide charbonneux, il est évident que, dans la combustion de l'esprit de vin et des huiles il doit se former de l'eau et de l'acide charbonneux et que le poids total des matières doit se trouver augmenté de toute la quantité d'air vital qui s'est combinée avec la substance qui a été brûlée. Cette Théorie de la combustion est démontrée en partant des bases que j'ai cherché à établir dans mes précédents Mémoires, mais il me restoit à déterminer avec précision les quantités, d'eau et d'acide charbonneux formées pendant la combustion des différentes substances, afin d'en conclure la quantité d'air inflammable et de principe charbonneux qu'elles contiennent c'est l'objet que je me suis proposé à l'égard de quelques unes, dans les expériences dont je vais rendre compte

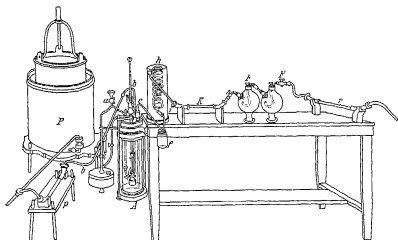


Fig. 96 Verbrennung nach Lavoisier

Leicht verbrennliche Stoffe, wie Weingeist, Öl und Wachs unterwarf Lavoisier der Analyse, wobei er annahm, daß diese Substanzen ausschließlich aus Wasserstoff und Kohlenstoff zusammengesetzt seien.

Sein Apparat, den die Figur 96 wiedergibt, sollte nicht allein die quantitative Ermittlung des durch die Verbrennung gebildeten Wassers, sondern auch die der Kohlensäure durch direkte Wägung gestatten, die „Einrichtung zwingt trotz ihrer Schwerfälligkeit zur Bewunderung, zeigt sie doch in Wesen und Anordnung schon den Keim der noch heute üblichen Methoden“ (Dennstedt).

Die Verbrennung geschah in einem becherartigen Glasgefäße A, dessen Deckel in einer Rinne vermittels Quecksilber hermetisch aufgesetzt werden konnte. Der Deckel hatte drei Durchbohrungen. Durch die eine ging das heberförmige Rohr a, welches die Lampe während der Verbrennung mit Öl zu versehen hatte, durch die zweite

das Rohr b das der Lampe den aus dem Gasometer P kommenden und durch die Vorrichtung p getrockneten Sauerstoff zuführte. In die dritte Durchbohrung war ein Ableitungsröhr c eingepaßt, dazu bestimmt, die erzeugten Verbrennungsprodukte nach den gewogenen Absorptionsapparaten zu führen. In der Flasche f wurde zunächst das entstandene Wasser aufgefangen und die letzten Spuren desselben teils in dem Schlangenrohr h kondensiert, teils in dem mit einem hygroskopischen Salz (sel hygroscopique) gefüllten Rohre k absorbiert. Dann strichen die Gase durch ein System von kugelförmigen Flaschen F. Die Figur zeigt deren nur zwei, in Wirklichkeit waren es indessen acht bis neun. Die letzte derselben enthielt Atzkalklösung, die vorhergehenden Kalilauge. Wurde während der Anstellung des Versuchs die Flüssigkeit in der letzten Kugelflasche nicht getrübt, so war man zu der Annahme berechtigt, daß das erzeugte Kohlendioxyd vollständig absorbiert worden war. Um die Gase von mitgerissener Feuchtigkeit zu befreien, wurden sie schließlich durch die mit „hygroskopischem Salz“ gefüllte Rohre r geleitet. Die Gewichtszunahmen der Absorptionsapparate nach der Verbrennung ergaben die Gewichtsmengen des entstandenen Wassers bzw. der Kohlensäure.

Auch die Benutzung von Sauerstoff abgebenden Metalloxyden, wie Quecksilberoxyd und Braunstein, ferner von chloisaurem Kalium wird schon von Lavoisier angegeben.

Die so erhaltenen Resultate sind zwar praktisch — aus mehreren Gründen — vollständig wertlos, zumal auch die Versuche selbst erst viele Jahre nach Lavoisiers Tod bekannt wurden und für die Entwicklung der Elementaranalyse ganz ohne Bedeutung geblieben sind. „Trotzdem sehen wir mit staunender Bewunderung auf diesen großen Geist, der, auch hier weit seiner Zeit vorausseilend, nicht nur das Baumaterial für die Entwicklung der organischen Analyse herbeischafft, sondern auch ihr Wesen, nämlich die Bestimmung des Wasserstoffs als Wasser, die des Kohlenstoffs als Kohlensäure, in voller Schärfe erfaßt und die späteren Methoden, die nicht zum mindesten das Gedeihen der organischen Chemie bedingten, man möchte fast sagen vorausahnte“ (Dennstedt).

Die nächste Etappe in der Entwicklung der Elementaranalyse bilden die Analysen von Gay-Lussac und Thénard¹⁾ (Fig. 97).

Getrennt abgewogene Quantitäten der zu verbrennenden Substanz und von feingepulvertem chloisaurem Kalium, dessen Gehalt an wirkendem Sauerstoff vorher genau bestimmt worden war, wurden innig miteinander gemengt, die Mischung mit Wasser befeuchtet und nun in kleine Kugeln geknetet, die bei 100° C getrocknet wurden. Organische Säuren wurden vorher mit Atzkalk oder Atzbaryt gemengt und das nach der Verbrennung zurückgebliebene kohlen-

¹⁾ Ann. de chim. 74, 47 (1810) — Recherches chimiques physiques 2, 265 (1811) — Gilberts Ann. 37, 401 (1811).

saure Salz in Rechnung gezogen. Die Menge des angewandten chlorsauren Kaliums betrug immer ein halbmal mehr als theoretisch zur vollständigen Oxydation der organischen Substanz nötig gewesen wäre. Bei der Verbrennung der stickstoffhaltigen animalischen Stoffe wurde indessen nur die der Theorie nach nötige Menge des Oxydationsmittels angewandt, um einer etwaigen Oxydation des Stickstoffs vorzubeugen. Die Verbrennung geschah in einer 0,2 Meter langen, 8 mm weiten aufrechtstehenden Glasröhre. Dieselbe war mit einem seitlichen Ableitungsrohre versehen, welches die entweichenden Gase über Quecksilber aufzusammeln gestattete. Am oberen Ende der Verbrennungsröhre war ein Hahn angebracht, der nicht durchbohrt war, sondern nur eine Vertiefung hatte. Vor Anstellung der eigentlichen Verbrennung wurde das untere Ende der Röhre zu

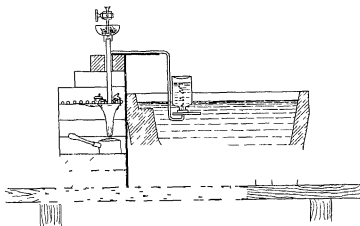


Fig. 97 Verbrennung nach Gay-Lussac und Thénard

heftigen Rotglut erhitzt und nun mit Hilfe des Hahns einige der erwähnten Kugeln in die Röhre gebracht, um sämtliche atmosphärische Luft aus dem Apparate zu verdrängen. Dann erst wurde eine gewogene Anzahl Kugeln, welche im ganzen höchstens 0,6 g organische Substanz enthielten, eine nach der anderen in die Röhre gebracht und die entwickelten Gase in passenden Gefäßen aufgesammelt. Die Analyse der Gase bestand darin, daß dieselben mit $\frac{1}{4}$ ihres Volums Wasserstoffgas verpufft und die Menge der erzeugten Kohlensäure durch Absorption mit Atzkali bestimmt wurde. Da so die Menge der verbrannten Substanz, die Menge des zur Oxydation verbrauchten Sauerstoffs und die Menge der entstandenen Kohlensäure bekannt war, so hatte man alle Daten, um die Menge des während der Verbrennung gebildeten Wassers zu berechnen. Gay-Lussac und Thénard leiteten hieraus die quantitative Zusammensetzung der verbrannten Substanz ab und erhielten bei der Analyse von 14 stick-

stofffreien und 4 stickstoffhaltigen Substanzen zum Teile sehr genaue Resultate

Berzelius¹⁾ vermied die Unzukommlichkeiten des aufrechtstehenden Rohres. Sein Verfahren, das so weit vollkommen war, daß es ihn zur Erkenntnis der für die organischen Substanzen geltenden stochiometrischen Gesetze führte,²⁾ war folgendes

5 bis 8 Gran (Troy Gewicht)³⁾ der reinen trockenen Substanz wurden mit 30 bis 40 Gran feingepulvertem chlorsaurem Kalium in einem trockenen Porzellanmörser gemischt und die erhaltene Mischung mit ihrem zehnfachen Gewicht an reinem Kochsalz vermengt. In eine genügend lange, $\frac{1}{2}$ bis $\frac{5}{8}$ Zoll weite Verbrennungsrohre, welche an einem Ende zugeschmolzen war, wurde nun zunächst eine Mischung von Kochsalz mit etwa 3 Gran chlorsaurem Kalium gebracht, dann die Mischung mit der organischen Substanz nachgefüllt, wobei der an dem Mörser festhaftende Rest durch Zusammenreiben mit grobkörnigem Kochsalz nachgespült und endlich wieder mit einem Gemenge von Kochsalz und Chlorat überschichtet wurde. Die Ver-



Fig. 98 Verbrennung nach Berzelius

brennungsrohre wurde nun an der offenen Seite zu einer langen Spitze ausgezogen und mit Hilfe von Backsteinen in eine schwach gegen den Horizont geneigte Lage gebracht (s. Fig. 98). Von außen war die Verbrennungsrohre mit Zinnblech umwickelt, welches sich durch einen mehrfach darum gewundenen Eisendraht fest an die Wand der Glasrohre anschloß. Sobald die Absorptionsapparate angepaßt waren, wurde zunächst bei B erhitzt und hiermit allmählich durch Weiterücken des Schirms bis an das Ende der Rohre fortgeschritten. Zur Aufnahme des während der Verbrennung gebildeten Wassers diente eine dünne gläserne Vorlage A, an welche sich ein mit Chlorcalcium gefülltes Glasrohr R von 20 Zoll Länge anschloß. Das entwickelte Kohlendioxyd wurde über Quecksilber in der Glocke G, deren Kapazität etwa 33 Kubikzoll betrug, aufgesammelt und dort durch Atzkalkstückchen, welche sich in einem kleinen Glasgefäße g befanden, absorbiert. Am Schlusse der Verbrennung wurde der hinterste Teil der Verbrennungsrohre stark erhitzt, wobei sich das daselbst befindliche Chlorat zersetzte und das entwickelte Sauerstoff-

¹⁾ Thomsens Annals of philosophy 4, 401 (1814)

²⁾ Annals of phlosa 5, 93, 174, 260, 273 (1815)

³⁾ 0.3 bis 0.5 g

gas alles etwa noch in der Verbrennungsrohre oder den anderen Theilen des Apparates enthaltene Kohlendioxyd nach der Glocke G trieb

Zu diesen Verbrennungen verwandte Berzelius ausschließlich Bleisalze organischer Substanzen. Da aber hierbei das zurückbleibende Bleioxyd einen Teil des überschüssig vorhandenen Kochsalzes zersetzte, unter Bildung von Chlorblei und Ätznatron, welch' letzteres Kohlensäure zurückhalten mußte, so wurde die Kohlen-säuremenge, welche der Menge des in der verbrannten Substanz enthaltenen Bleioxyds entsprach, zu der durch Wägung ermittelten addiert

Keines der bisher beschriebenen Verfahren gestattete indessen eine genügend genaue Bestimmung des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehaltes der stickstoffhaltigen Kohlenstoffverbindungen. Die letzteren ließen bei der Verbrennung stets einen beträchtlichen Teil ihres Stickstoffs als salpetrige Säure austreten, und ihre Analyse ergab infolgedessen meistens Resultate, welche sich von den richtigen weit entfernten

Gay-Lussac¹⁾ gebührt das Verdienst, durch Einführung des Kupferoxyds den ersten Grund zu einer genauen Methode der Analyse der stickstoffhaltigen Substanzen gelegt zu haben, indem er die mit ihrem zwanzigfachen Gewicht an Kupferoxyd gemengte Substanz in ein aufrecht stehendes einseitig zugeschmolzenes Glasrohr brachte, in welches noch Kupferdrehscheiben gefüllt wurden, war er imstande, die Analyse der Blausäure, des Cyans, der Harnsäure und anderer Stoffe mit Erfolg auszuführen

So war denn eigentlich so ziemlich alles vorhanden, was die Ausführbarkeit von organischen Elementaranalysen bedingt. „Was aber fehlte“ — sagt Dennstedt — „das war ein Verfahren, das mit einfachen Hilfsmitteln ohne übermäßigen Zeitaufwand gestattete, in nicht zu geringen Substanzmengen mit voller Sicherheit, wenigstens in der Hand der Geübten, die drei wichtigsten Elemente der organischen Verbindungen, Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff — die direkten Methoden zur Bestimmung des Sauerstoffs sind von den Chemikern stets als Stiefkinder betrachtet worden und durften es auch für die Zukunft bleiben —, schnell und zuverlässig zu bestimmen, es fehlte der Mann, der die gesammelten Erfahrungen unter Erkennung und Vermeidung der noch vorhandenen Mängel und Schwierigkeiten zusammenfaßte und zu einer Waffe schweißte, die der mächtig aufstrebenden organischen Chemie den Weg bahnen konnte zu ihrem noch heute bestaunten Siegeszuge. Dieser Mann war Liebig!

Wenn man seine Abhandlung „Über einen neuen Apparat zur Analyse organischer Körper und über die Zusammensetzung einiger organischen Substanzen“ im ersten Hefte des Jahrgangs 1831 von

¹⁾ Ann de chimie 95, 184 (1815) — 96, 53 (1815) — vgl. Dobereiner, Schweigger's Journal 17, 369 (1816)

Poggendorffs Annalen durchlest und die dazugehörige und hier wiederholte Abbildung Fig 99 betrachtet, so gewinnt man anfangs zumal bei der schlichten Art der Darstellung gewiß nicht den Eindruck, als habe man es mit einer Arbeit von epochemachender Bedeutung zu tun. Diesen Eindruck haben auch Liebig's Zeitgenossen nicht gehabt, denn spärlich nur fließen die Worte der Anerkennung, und reichlich sind die Vorschläge nicht immer verständnisvoller Ab-

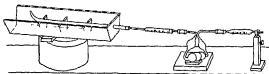


Fig 99 Verbrennung nach Liebig

änderungen. Liebig selbst war jedoch der Bedeutung seiner Methode vollständig sicher, und gewiß hat er bei seiner lebhaften Natur, wie auch aus seinem Briefwechsel jener Zeit hervorgeht, es oft schmerzlich empfunden, daß andere sein Verdienst nicht anerkannten oder gar ihm Abgelaushutes zu eigenem Ruhme zu verwerthen suchten.

Sehen wir zu, mit welchen Hilfsmitteln Liebig die geschilderte und nicht hoch genug zu rühmende Verbesserung der alten, wenn nicht gar die Schaffung einer neuen brauchbaren Methode der Elementaranalyse bewirkte, so müssen wir sagen, daß sie ganz außerordentlich einfacher Natur sind, ja so einfach, daß wir uns ordentlich Mühe geben müssen einzusehen, daß mit so einfachen, man möchte sagen selbstverständlichen Vorrichtungen so Großes geleistet werden konnte. Seine Neuerungen beziehen sich, wenn man von der An-

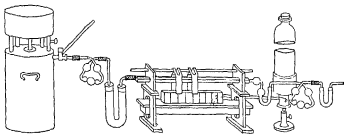


Fig 100 Verbrennung nach Hess

wendung der Luftpumpe zum Austrocknen des gefüllten und mit heißem Sande umgebenen Verbrennungsrohres, wobei auch bei Verbrennung von Flüssigkeiten diese durch die in der kleinen Glaskugel enthaltene Luftblase herausgedrückt werden und dadurch stoßweises Verbrennen verhindert wird, absieht, nur auf drei Punkte, sie sind der Kohlenofen, die bajonettförmige Spitze des Verbrennungsrohres und der Kaliapparat“.

Was seit Liebig an Verbesserungen der Methode geleistet wurde — Einführung von Spiritus- und Gasofen an Stelle der immerhin nicht sehr bequemen und unsauberen Kohlenfeuerung, Anwendung des beiderseits offenen Rohres usw., tangiert nicht das Wesen des Verfahrens, nach welchem nunmehr seit über sechzig Jahren in der ganzen Welt fast ausschließlich gearbeitet wird.

Nur noch eines Apparates sei kurz gedacht, des von Hess¹⁾ in Vorschlag gebrachten, später von Eidmann und Marchand²⁾ modifizierten, mit Weingeistofen gespeisten Verbrennungssystems, das zum ersten Male vollkommen die Anordnung aller Bestandteile zeigt, wie sie seither in Anwendung stehen (Fig. 100).

2 Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in Substanzen, welche außer diesen beiden Elementen nur noch eventuell Sauerstoff enthalten. (Methode von Liebig)

A Nicht besonders flüchtige Substanzen

Dieselben werden in einem beiderseits offenen Rohre aus schwer schmelzbarem Glase, oder, noch besser, aber natürlich weit kostspieliger, aus Quarzglas,³⁾ das um 12—15 cm länger ist als der benutzte Ofen, verbrannt. Die Beschickung des Rohres, welches eine leichte Weite von 10—14 mm haben soll — bei einer Wandstärke von zirka 2 mm — ist aus nachfolgender Skizze zu ersehen.



Fig. 101

Das benutzte Kupferoxyd wird am besten durch Oxydation von Kupferdraht oder Kupferdrehspanen gewonnen, auch gekornetes Oxyd ist wohl verwendbar. Es wird beiderseits von kurzen, gut anschließenden Rollchen aus Kupferdrahtnetz zusammengehalten, die beim nachfolgenden Ausglühen des Rohres im Sauerstoffstrom oxydiert und dadurch an ihrer Stelle fixiert werden.

Die Substanz (0,15—0,3) wird in einem Platin-, Kupfer- oder Porzellanschiffchen von 3—5 cm Länge abgewogen.

Hinter dieses schiebt man eine Spirale aus oxydiertem Kupferdraht von 10—15 cm Länge, die um einen am hinteren Ende zu einer Schlinge gedrehten starken Draht gewickelt ist.

¹⁾ Pogg. 46, 179 (1839)

²⁾ J. pr. (1), 27, 129 (1842)

³⁾ Von Heraeus für ca. 130 Mk. zu beziehen — Dennstedt B. 41, 604 (1908) — Willstätter und Pfannenstiel, Ann. 358, 232 (1908)

Das Rohr wird durch gut schließende, einfach durchbohrte Kautschukstopfen, welche nahezu zylindrische Form haben sollen, einerseits mit den Gasometern bzw. Trockenapparaten, andererseits mit den Absorptionsröhrchen verbunden.

Einen Quecksilberverschluß an Stelle des Kautschukstopfens verwendet Marek¹⁾ (Fig. 102).

Das zu einer Spitze ausgezogene Verbrennungsröhr wird hierzu so mit Asbestwolle oder dgl. umwickelt, daß es in der mit dem Quecksilber-

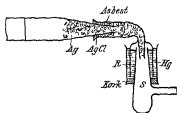


Fig. 102

verschlußteil versehenen, mit Tressensilber fast gefüllten Kneröhre festsetzt. Nun wird die äußere Fläche der Asbestdichtung mit geschmolzenem Silberchlorid gleichmäßig überzogen und dann die Spitze des Verbrennungsröhrs mit Tressensilber vollgestopft bis über die Stelle, wo die Verjüngung beginnt. Das Tressensilber soll die Wärme während der Analyse gut weiterleiten. Soll die Verbindung

zwischen dem Verbrennungsröhr und dem Wasserabsorptionsapparate hergestellt werden, so befestigt man auf das konische Röhrchen S mittels Korkes — der, wie leicht ersichtlich, die Genauigkeit der Resultate nicht beeinflussen kann — das Glasrohr R, führt dann die Spitze des Kneröhres so weit als möglich in S ein und gießt in den Mantel R die nötige Menge trockenen, reinen Quecksilbers.

Man braucht je einen großen Luft- und Sauerstoffgasometer²⁾ und trocken die Gase vor ihrem Eintritt in das Rohr zunächst in mit Schwefelsäure beschickten Waschflaschen, läßt sie dann durch Absorptionsturme oder Röhren, welche Natronkalk, Chlorcalcium und Atzkalk enthalten, passieren und schließlich in einen Habermannschen Hahn treten, welcher gestattet, nach Wunsch Luft oder Sauerstoff in genau reguliertem Strome austreten zu lassen. Zwischen den Habermannschen Hahn und das Verbrennungsröhr schaltet man noch einen kleinen mit wenigen Tropfen Schwefelsäure beschickten Blasenähler ein.

Das Plus (bis zu 0,3%) an Wasserstoff, das man gewöhnlich findet, soll nach Muller³⁾ aus dem Verbindungsschlauche von Trockenapparat und Verbrennungsröhr stammen. Lieben hat sich schon vor dreißig Jahren⁴⁾ in gleichem Sinne geäußert: „Wendet

¹⁾ J. pr. (2) 76, 180 (1907).

²⁾ Darstellung von Sauerstoff für die Elementaranalyse aus Wasserstoffsuperoxydlosung und Kaliumpermanganat. Seyewetz und Poizat, C. r. 144, 86 (1907). — Sauerstoff aus Bomben muß nach Linde dargestellt sein, Elektrolyt Sauerstoff enthält Wasserstoff (Kaufler, Privatmitteilung). Brauchbar ist das Produkt der Fabrik in Hohlriegelreuth, Bayern.

³⁾ Bull. (3) 33, 953 (1905).

⁴⁾ Ann. 187, 143 (1877).

man zur Verbindung des Verbrennungsrohres mit dem für Sauerstoff oder Luft bestimmten Reinigungs- und Trocknungsapparat lange Kautschukrohren an, so ist die Wirkung in vielen Fällen (es hängt dies von der sehr ungleichen Beschaffenheit des Kautschuks ab) ungefähr dieselbe, wie wenn man das vorher sorgfältig getrocknete Gas durch Wasser leiten würde.“ Man benutzt aus diesem Grunde für den obigen Zweck und in allen ähnlichen Fällen entweder Glas oder dünne biegsame Bleirohren

Absorptionsapparate für Kohlendioxyd und Wasser

Ein U-förmiges Rohr, das mit erbsengroßen Körnern von schaumigem Chlorcalcium (pro analysi, Merck) gefüllt ist, dient zur Absorption des Wassers. Da das Chlorcalcium freien Atzkalk oder basische Magnesiumsalze zu enthalten pflegt, welche Kohlendioxyd zurückhalten wurden, wird durch das Röhrchen vor dem erst-

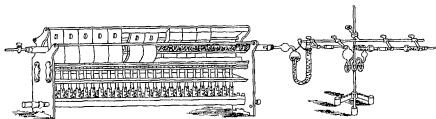


Fig 103

maligen Gebrauche einige Stunden hindurch Kohlendioxyd und dann wieder Luft geleitet. Vorher trocknet man das Chlorcalcium, indem man es in einem weiten, etwas schragabwärts geneigt in eine Klammer eingespannten Reagensrohre so lange vorsichtig über freier Flamme eulötzt, bis sich an dem kalteren Teile des Rohres kein Wasser mehr niederschlägt¹⁾ Das Chlorcalciumrohr wird mittels des an der Kugelseite befindlichen Ansatzröhrchens mit der Verbrennungsrohre derart verbunden, daß das Ende des Glasröhrchens nur ganz wenig aus dem Kautschukstopfen herausragt

Durch ein kurzes Stück starkwandigen Kautschukschlauchs wird das Chlorcalcium-Röhr andererseits Glas an Glas mit dem zur Kohlensäureabsorption bestimmten Kaliapparate verbunden, der seinerseits noch ein weiteres in seiner ersten Hälfte mit Natronkalk, in der zweiten mit Chlorcalcium beschicktes U-Röhr angefügt enthält. An Stelle des Kaliapparates²⁾ verwendet man mit Vorteil auch ein

¹⁾ Dennstedt, B 41, 602 (1908)

²⁾ Pouget und Chouchak schlagen neuerdings wieder die Verwendung titrierter Barytlauge und volumetrische Bestimmung des Kohlendioxyds vor. Bull. (4) 3, 75 (1908)

Natronkalkrohr ¹⁾ In jedem Falle wird mit dem letzten Natronkalk-Chlorcalciumrohr noch ein weiteres, ungewogenes Rolichen mit Calciumchlorid oder, falls man keinen Kahlapparat benutzt, ein Blasenähler angefügt (Fig. 103)

Der meist benutzte Geißleische Kahlapparat wird mit Kahlauge vom spez. Gewicht 1.27 durch Einsaugen so weit gefüllt, daß die drei unteren Gefäße zu $\frac{2}{3}$ gefüllt sind. Nach je drei Verbrennungen muß die Lauge erneut werden. Benutzt man ein Natronkalkrohr, so ist dasselbe nach jedesmaligem Gebrauche frisch zu füllen.

Wenn die Absorptionsapparate nicht im Gebrauche oder auf der Waage sind, werden sie durch mit Glasstabstückchen versehene Schlauchenden verschlossen gehalten.

Vorbereitung und Durchführung der Analyse ²⁾

Vor dem erstmaligen Gebrauche ist das Verbrennungsrohr samt der Kupferspirale im Sauerstoffstrome auszugluhen. Man legt das Rohr zu diesem Behufe in den ca. 80 cm langen Verbrennungsöfen derart ein, daß es an der dem Trockensysteme zugewandten Seite 10 cm, an der anderen Seite 5 cm aus dem Ofen herausragt, und leitet nun so lange Sauerstoff hindurch, bis sich derselbe am freien Ende eines mittels Kautschukstopfens an das Rohr angesteckten Chlorcalciumrohrchens durch Entflammen eines glühenden Holzspanes nachweisen läßt. Nun läßt man die erste Hälfte des Rohres erkalten, während man Luft einleitet, fügt die Absorptionsapparate an, nimmt die oxydierte Kupferspirale heraus und schiebt das die Substanz enthaltende Schiffchen bis auf einige Zentimeter vor das glühende Kupferoxyd. Man schiebt die Kupferoxydspirale bis auf 2 cm an das Schiffchen nach, verbindet wieder mit den Gasometern und leitet nun einen langsamen Sauerstoffstrom durch das Rohr, indem man das Tempo so reguliert, daß während der ganzen Dauer der Verbrennung 2—3 Blasen pro Sekunde durch den Kahlapparat (bzw. den Blasenähler) streichen.

Nun erhitzt man die Kupferoxydspirale zum Gluhen und schreitet mit dem Erhitzen des Rohres langsam gegen die Substanz zu fort, bis dieselbe ganz allmählich verbrannt ist. Schließlich wird das ganze Rohr noch so lange rotglühend erhalten, bis an der Austrittsstelle Sauerstoff nachweisbar ist. Nun werden die Flammen (zur Schonung des Rohres) allmählich abgelöscht, eventuell noch im Rohre sichtbares Wasser durch Anhalten einer heißen Kachel ausgetrieben und zur Verdrängung des Sauerstoffs aus den Absorptionsapparaten

¹⁾ Der Natronkalk darf nicht zu trocken sein, weil er sonst kein Kohlendioxyd aufnimmt. Er muß beim vorsichtigen Erhitzen in einer Epruvette reichlich Wasser abgeben, ist das nicht der Fall, so muß er entsprechend (z. B. durch Überleiten feuchter Luft) präpariert werden. Dennstedt, B. 41, 603 (1908).

²⁾ Ausführliche Beschreibung der Ausführung von Elementaranalysen. F. G. Benedict, *Elementary Organic Analysis*, Easton Pa. 1900.

Luft in lebhaftem Tempo durchgeleitet. Die Absorptionsapparate werden, wenn keine Spanreaktion mehr erfolgt, abgenommen und verschlossen eine halbe Stunde im Wagezimmer (zum Temperaturausgleich) belassen, worauf die Wagung erfolgt. Man verschließt nun das Verbrennungsrohr am vorderen Ende durch einen Kautschukstopfen, am anderen Ende durch ein Natronkalkchlorcalciumrohr. Vor Beginn der nächsten Verbrennung braucht man nur Schiffchen und Kupferoxydspale zu entfernen und die Kupferoxydschicht im Luftstrom zur Rotglut zu erhitzen.

Was die Wahl des Verbrennungssofens anbelangt, so sind die meist benutzten Typen (Glaser¹⁾, Erlenmeyer²⁾, Volhard³⁾, Fuchs⁴⁾, Kekulé und Anschütz⁵⁾) ziemlich gleichwertig, doch ist der Gaskonsum beim Volhardschen Ofen (welcher außerdem der billigste ist) am geringsten und auch die Belastigung des Experimentators durch Hitze und unvollkommen verbrannte Gase hier auf das Minimum beschränkt. — Zum Schutze des Rohres empfiehlt sich — noch mehr als eine Tonrinne — ein untergelegter Streifen von Asbestpapier, oder noch besser Asbestdrahtnetz.

Die Flammengröße ist so zu regulieren, daß das Rohr zur Rotglut gelangt, aber nur wenig erweicht wird.

B. Leicht flüchtige, insbesondere auch flüssige Substanzen⁶⁾

werden in einem Glaskugelnchen mit angeschlossener zugeschmolzener Capillare oder nach Zulkowsky⁷⁾ zur Wagung gebracht, und das angefeilte Capillarende knapp vor dem Einschleiben des Schiffchens abgebrochen. Man legt das Kugelnchen derart in das Schiffchen, daß das offene Ende der Capillare auf dem Rande des letzteren aufruhet und gegen die Seite der Absorptionsgefäße gerichtet ist.

Die Verbrennung wird sehr vorsichtig und zuerst bloß im Luftstrom ausgeführt, erst wenn das ganze Rohr zum Gluhen erhitzt ist, leitet man Sauerstoff ein.

Substanzen, welche selbst diese Art des Arbeitens wegen allzu großer Flüchtigkeit nicht vertragen, werden in einen vor das Rohr geschalteten Blasenähler gebracht, und so ihr Dampf zugleich mit dem Luftstrom durch die Verbrennungsrohre getrieben. Man kann dann nach Dennstedt zur feineren Regulierung der Verdampfung noch eine Teilung des Sauerstoffstromes vornehmen, wobei ein

¹⁾ Suppl. 7, 213 (1869) — Verbesserte Eisenkerne hierzu Skraup, M. 28, 1183 (1902)

²⁾ A. 130, 70 (1866)

³⁾ Ann. 284, 233 (1891)

⁴⁾ B. 25, 2723 (1892)

⁵⁾ Ann. 228, 301 (1885)

⁶⁾ Siehe auch S. 192 — Ferner Kassner, Z. anal. 26, 585 (1887) — Dudley, B. 21, 3172 (1888) — Reichardt, Arch. 227, 640 (1889) — Warren, Am. J. Sci. (3) 38, 387 (1880)

⁷⁾ M. 6, 460 (1885) — Siehe auch Kopfer, Z. anal. 17, 15 (1878)

schwächerer, regulierbarer Nebenstrom durch das die Substanz enthaltende U-Rohr geleitet wird. Fig 104 gibt die Anordnung wieder.

Das U-Rohr mit dem gabelartigen capillaren Ansatzrohr kann mit Hilfe eines Metallhakens an die Wage gehängt und so die Substanz abgewogen werden.

Der vom Trockenapparate kommende Sauerstoff teilt sich bei *a*, der durch das einfache Rohr gehende Hauptstrom läßt sich am Schrauben-Quetschhahn *b*, der durch das U-Rohr gehende Nebenstrom durch den Quetschhahn *c* regulieren. Das Gas tritt zunächst durch einen kleinen, ganz aus Glas gefertigten, mit einigen Tropfen Schwefelsäure gefüllten Blasenähler und dann durch das U-Rohr über die zu verdampfende Substanz. Je nach der Flüchtigkeit derselben muß

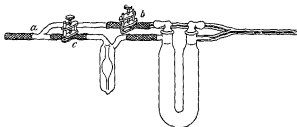


Fig 104

dieser Strom geregelt werden. In den meisten Fällen wird man nur einen sehr geringen Bruchteil des Hauptstroms nötig haben, aus diesem Grunde hat auch das in die Schwefelsäure eintauchende Rohr des Blasenählers eine sehr fein ausgezogene Spitze.

Ist die Substanz vollständig verdampft, so läßt man noch einige Zeit einen etwas stärkeren Sauerstoffstrom hindurchgehen und erwärmt endlich das U-Rohr einige Male vorsichtig mit der Gasflamme.

Meist genügt es auch, den Teil der Röhre, wo sich die Substanz befindet, durch Auflegen eines mit Eisstücken gefüllten Kautschuksackchens zu kühlen. Für derartige Bestimmungen ist ein Ofen, welcher das Freilegen eines Teiles der Röhre gestattet (wie der Glasersche) von Vorteil.

C. Gasförmige Kohlenstoffverbindungen

werden meist nach den Methoden der Gasanalyse analysiert ¹⁾

Literatur

- Bunsen, Gasometrische Methoden, 2. Aufl., Braunschweig 1877
 Gl. Winkler, Gasanalyse, Freiberg 1901
 Hempel, Gasanalytische Methoden, Braunschweig 1890 — Z. anorg. 31, 445 (1902)
 Siehe auch Diels und Wolf, B. 39, 695 (1906) — Voldere, Bull. soc. Chim. Belg. 22, 37 (1908) — Ferner S. 235 und 272

¹⁾ Elementaranalyse des Kohlenstoffoxyds. Diels und Wolf, B. 39, 694 (1906) — Verbrennung des Ketons. Staudinger und Klever, B. 41, 593 (1908)

D. Schwer verbrennliche Substanzen.

Um Substanzen, welche eine schwer verbrennliche Kohle hinterlassen, vollkommen zu oxydieren, mischt man dieselben im Schüffchen mit pulverförmigem Kupferoxyd oder Bleichromat (hygroskopisch¹⁾, eventuell auch noch Mangansuperoxyd¹⁾ oder mit dem vierfachen Volumen Platinschwamm²⁾

Manchmal ist es auch nötig, das Verbrennungsrohr besonders lang zu wählen,³⁾ oder, wie bei der Analyse schwefelhaltiger Substanzen⁴⁾, an Stelle des Kupferoxyds Bleichromat zu verwenden

Das früher viel geübte Verbrennen im geschlossenen (Bajonett-) Rohre nimmt man zweckmäßiger so vor, daß man die Füllung des Verbrennungsrohres mit Kupferoxyd oder Bleichromat wie bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas bewirkt (nur daß keine blanke Kupferspule zur Verwendung gelangt). Nach Beendigung der Verbrennung, wenn die Lauge im Kahlapparate zurückzusteigen droht, öffnet man den Geißlerschen Hahn und leitet Sauerstoff und schließlich Luft durch das Rohr⁵⁾

3 Analyse stickstoffhaltiger Substanzen.

Da sich bei der Verbrennung stickstoffhaltiger Substanzen Oxyde des Stickstoffs bilden, die in die Absorptionsgefäße gelangen wurden, muß man für ihre Bindung sorgen

Das verwendete Verbrennungsrohr muß um 10 cm länger sein als das sonst angewandte. Es ragt sonach um 15 cm aus dem Ofen heraus und ist bis 3 cm vom Ende mit einer zwischen zwei Kupferdrahtropfen eingeschlossenen 8 cm langen Schicht von gekörntem Bleisuperoxyd — das durch Digerieren mit Salpetersäure usw. von Bleioxyd befreit sein muß⁶⁾ — beschickt. Dieser Teil der

¹⁾ Ulferts und Janson, B 27, 97 (1894)

²⁾ Demel, B 15, 604 (1892)

³⁾ R Meyer u Saul, B 26, 1275 (1893) — Abel, B 37, 372 (1904) — Goldschmidt und Knopfer, M 20, 748 (1899)

⁴⁾ Siehe S 181

⁵⁾ Beispiele von Analysen schwerverbrennlicher Substanzen Hoogewerff und Van Dorp, Rec 3, 358 (1884) — Zincke und Brenner, Ann 226, 26 (1884) — Lippmann und Fleißner, M 7, 9 (1886) — Glaisen B 25, 1768 (1892) — Skraup, M 14, 476 (1893) — Wegscheider, M 14, 313 (1893) — Smith, Am 16, 391 (1894) — Guareschi und Grande, Rendiconti Acad Torino 23, 16 (1894) — Hesse, Am 18, 727 (1896) — Haber und Grinberg, Z anal 36, 558 (1897) — Goldschmidt und Knopfer, M 20, 748 (1899) — Rosenheim u Lowenstamm, B 35, 1124 (1902) — Rosenthaler, Arch 248, 499 (1905) — Veraguth, Diss München 1905, S 69, 82 — Müller, Bull (3), 33, 951 (1905) — Mayerhofer, M 23, 593 (1907) — Tafel und Houseman, B 40 3748 (1907) — Cohen, Arch 245, 244 (1907) — Nolting und Philipp, B 41, 581 (1908) — Emmerling, B 41, 1374 (1908) — Nach Biltz geben namentlich Substanzen, die beim Verbrennen Kohlenoxyd entwickeln, unbefriedigende Zahlen B 41, 1390 (1908)

⁶⁾ Über Bleisuperoxyd siehe Dennstedt und Haßler, Z anal 42, 417 (1903)

Rohre wird durch einen kurzen Lufttrockenkasten andauernd auf 160—180° erhitzt

Im übrigen wird die Verbrennung in üblicher Weise durchgeführt, indem man zuerst im Luftstrome erhitzt und erst Sauerstoff einleitet bis die Substanz verkohlt ist, weil sonst, namentlich bei Nitrokorpern, stürmischer Reaktionsverlauf eintreten kann ¹⁾

Außer dem von Kopfer²⁾ zur Bindung der Stickstoffoxyde zuerst vorgeschlagenen Bleisuperoxyd werden gelegentlich Mangandioxyd³⁾, chromsaures Kalium⁴⁾ oder metallisches Silber⁵⁾, häufige blanke Kupferspiralen⁶⁾ benutzt

In letzterem Falle beschickt man das 1 m lange Rohr bis auf 15 cm in gewöhnlicher Weise mit Kupferoxyd oder Bleichromat und führt schließlich eine bei 200° getrocknete 10 cm lange Kupferdrahtnetzspule ein, welche mittels Methylalkohol oder Amersensaure, nicht aber im Wasserstoffstrome reduziert worden ist⁷⁾ — In Ausnahmefällen muß man eine bis 30 cm lange Kupferspirale anwenden⁸⁾ oder Kupfer- und Silberspirale⁹⁾

Eine andere Methode zur Reduktion der Stickstoffoxyde rührt von F G Benedict ¹⁰⁾

Das Rohr wird in üblicher Weise mit Kupferoxyd gefüllt und in dem dem Henkel abgekehrten Ende des Verbrennungsschiffchens ein 1—2 cm langer Raum nicht mit Substanz bedeckt. Hierbei wird eine gewogene Menge (50—100 mg) reinen Kandiszuckers, Benzoesaure oder Naphthalin gebracht und das Schiffchen bis auf 1 cm an das glühende Kupferoxyd herangebracht

Man beginnt die Verbrennung im Luftstrome. Die zuerst verbrennende Benzoesaure (bzw. Naphthalin oder Zucker) reduziert das zunächst liegende Kupferoxyd, und wenn nunmehr nitrose Dämpfe sich zu entwickeln beginnen, werden sie durch das blanke Kupfer reduziert

Hat man es mit besonders leicht zersetzlichen Nitrokorpern zu tun, so füllt man das Reduktionsmittel in ein separates Schiffchen, das zuerst in die Verbrennungsrohre eingeschoben wird. Auch kann man alsdann im geschlossenen Rohre oder im Stickstoffstrome verbrennen

Bei der Berechnung der Analyse muß natürlich ein der benutzten Menge des Zuckers usw. entsprechender Abzug gemacht werden

¹⁾ Kunz Krause und Schelle, Arch. 242, 267 (1904)

²⁾ Z. anal. 17, 28 (1878)

³⁾ Perkin, Soc. 87, 467 (1880) — B. 13, 581 (1880)

⁴⁾ Perkin, Soc. 87, 121 (1880)

⁵⁾ Dennstedt, Gaz. 28, 78 (1898)

⁶⁾ Klingemann, B. 22, 3064 (1889) — Tower, Am. Soc. 21, 596 (1899) — Benedict, Am. 23, 334 (1900)

⁷⁾ Siehe S. 184

⁸⁾ R. Meyer und Saul, B. 26, 1275 (1893) — Bulow und Schaub, B. 41, 2359 (1908)

⁹⁾ Abel, B. 37, 372 (1904)

¹⁰⁾ Elementary organic analysis, S. 60 — Am. 28, 343 (1900)

Es entsprechen

1 Gramm Zucker $C_{12}H_{22}O_{11}$	
0 5791 g H_2O	log Faktor = 0 76272—1
1 5430 g CO_2	„ „ = 0 18836
1 Gramm Benzoesäure $C_7H_6O_2$	
0 4428 g H_2O	log Faktor = 0 64622—1
2 5235 g CO_2	„ „ = 0 40201
1 Gramm Naphthalin $C_{10}H_8$	
0 5627 g H_2O	log Faktor = 0 75025—1
3 4357 g CO_2	„ „ = 0 53602

Dunstan und Carr¹⁾ sowie Haas²⁾ empfehlen für schwer-verbrennliche stickstoffhaltige Substanzen einen Zusatz von Kupferchlorür

4 Analyse halogen- oder schwefelhaltiger Substanzen ³⁾

Dieselben werden entweder mit Bleichromat⁴⁾ und Bleisuperoxyd⁵⁾ verbrannt, oder man legt eine mehrere Zentimeter lange Schicht von Silberband oder -blech hinter das Kupferoxyd⁶⁾, weit weniger gut eine Kupferaspäne

Das Bleichromat muß schwer schmelzbar sein,⁷⁾ was durch Zusatz von Bleioxyd bei der Fabrikation erreicht wird, und kann auch zweckmäßig nach Volckers Vorschlag⁸⁾ mit Kupferoxyd vermengt werden

Verbrennt man schwefelhaltige Substanzen mit Kupferoxyd, so muß man den Schmelzeninhalt mit Mennige oder einer Mischung von Bleichromat mit $\frac{1}{10}$ Teil Kalumbichromat überschichten

Gorup-Bésanez⁹⁾ empfiehlt für stark halogenhaltige Körper Vermischen der Substanz mit dem gleichen Gewichte Bleioxyd

¹⁾ Proc 12, 48 (1896)

²⁾ Soc 89, 571 (1906)

³⁾ Schwer verbrennliche halogenhaltige Substanzen Mauthner u. Suida, M 2, 111 (1881) — V Meyer und Wachter, 25, 2632 (1892) — Schwer verbrennliche schwefelhaltige Substanzen V Meyer u. Stadler, B 17, 1677 (1894) — Siehe auch Anschütz, Ann 359, 207 Ann (1908)

⁴⁾ Carius, Ann 116, 28 (1860) — Liebig, Anleitung (1837), S 32

⁵⁾ Henry, Journ pharm 20, 59 (1834) — Overbeck, Arch 1854, 2 — Koptier, Z anal 17, 28 (1878)

⁶⁾ Kraut, Z anal 2, 242 (1863) — Stein, Z anal 8, 83 (1860)

⁷⁾ Die verschiedenen Handelsorten verhalten sich in dieser Beziehung sehr verschieden, daher auch die immer wiederholte Behauptung, daß das Bleichromat durch Anschmelzen an das Glas die Röhren unweigerlich zerstört und zum wiederholten Gebrauche untauglich mache. Ein brauchbares Präparat liefert E Merck — Siehe auch de Roodt, Am 12, 220 (1890) — Remsen, Am 18, 803 (1896)

⁸⁾ Chem Gaz 1849, 245

⁹⁾ Jb 1862, 558

Beilstein und Kuhlberg¹⁾ benutzten für schwer verbrennliche chlorhaltige Körper Quecksilberoxyd und Kupferoxyd und hielten das Ende der Verbrennungsrohre kalt, um das gebildete Sublimat zurückzuhalten.

Johnson und Hawes²⁾ empfahlen an Stelle des Bleichromats geschmolzenes und mit frisch gegluhtem Porzellanton gemischtes Kaliumbichromat.

5 Analyse von Kohlenstoffverbindungen, welche anorganische Bestandteile enthalten.

Verbindungen, welche Alkalien oder Erdalkalien enthalten, halten einen Teil der Kohlensäure zurück, welche entweder bestimmt und dem in den Absorptionsapparaten aufgetragenen Kohlendioxyd hinzugerechnet werden muß oder deren Fixation durch das Alkali man in geeigneter Weise verhindert.

Lieben und Zeisel³⁾ geben der erstgenannten Art des Arbeitens den Vorzug und verfahren namentlich zur Calciumbestimmung folgendermaßen:

Nachdem das Platinschiffchen mit der Substanz in einem gut schließenden Wägerohrchen gewogen worden ist, wird es in ein aus einem Stück Platinblech geschweißtes Rohr eingesetzt, das etwas länger ist als das Schiffchen und das in das Verbrennungsrohr eingeschoben wird. Teils um das Platinblechrohr zu verstärken, teils um ein Ankleben desselben an das Glasrohr während der Verbrennung möglichst zu verhindern, sind an der unteren Seite desselben äußerlich drei Streifen aus dickem Platinblech angeschweißt, die gewissermaßen als Füße dienen. Außerdem ist das Rohr an der einen Mündung mit zwei angeschweißten soliden Handhaben versehen, welche ein bequemes Herausziehen mit Hilfe eines Kupferdrahtes nach beendeter Verbrennung ermöglichen. Man zieht es erst heraus, nachdem es im trockenen Luftstrome völlig erkaltet ist, bringt das Schiffchen in das Wägerohrchen und erfährt so das Gewicht der bei der Verbrennung hinterbliebenen Asche, ohne eine Verunreinigung mit Kupferoxyd besorgen zu müssen, das sonst so leicht in das Schiffchen fällt und die Aschenbestimmung wertlos macht. Das Schiffchen wird nunmehr noch vor dem Geblase heftig bis zum Gewichtskonstanz gegluht und wieder gewogen. Der Gewichtsverlust entspricht der Kohlensäure, die noch vom Kalk zurückgehalten worden ist, während die hinterbleibende Asche aus reinem Calciumoxyd besteht.

Meist wird man den zweiten Weg einschlagen und vermischt die Substanz im Schiffchen entweder mit Kaliumbichromat (Wisl-

¹⁾ J. pr. (1) 108, 268 (1869)

²⁾ C 1874, 439

³⁾ M 4, 27 (1883)

cenus¹⁾, mit Chromoxyd (Schwarz und Pastioyich²⁾, Kupferphosphat (Gaultier de Claubry³⁾, Wolframsäure (Clocz⁴⁾ oder Kieselsäure (Schaller⁵⁾, weniger gut Antimonoxyd oder Borsäure (Fremy)

Wenn man alsdann eine gewogene Menge α B Kieselsäure, Wolframsäure oder Chromoxyd nimmt, so kann durch Zurückwagen des Schiffchens die Menge der in der Substanz vorhanden gewesenen Base bestimmt werden

Am meisten hat sich eine Mischung von Bleichromat mit $\frac{1}{10}$ Kalumbichromat bewährt ⁶⁾

Zur Analyse des stark asche(baryt)haltigen und hygroskopischen, bei 110° getrockneten Saponins geht α B Rosenthaler⁷⁾ folgendermaßen vor

Die Wagung wird in einem kleinen durch einen Gummistopfen verschließbaren Reagensglase vorgenommen, dessen Boden durch Ausblasen so dünn gemacht war, daß er leicht durchstoßen werden konnte. Auf den Boden des Gläschens kommt eine Schicht des Bleichromat-Kalumbichromatgemisches, dann wird das verkorkte Glaschen tariert, das Saponin hineingefüllt und wieder unter Verschluss gewogen. Auf das Saponin kommt nun wieder Chromat und wird mit demselben durch Schütteln gemischt. Hierauf wird das Glaschen mit einem ausgegluhten Kupferdraht umwickelt — um ein Anschmelzen an das Verbrennungsrohr zu verhindern — und nach dem Entfernen des Stopfens rasch in das Verbrennungsrohr eingeschoben, das erst halb mit Kupferoxyd gefüllt ist. Nun wird mit einem Glasstabe der Boden des Gläschens durchstoßen und das Rohr zu Ende gefüllt.

Die Elementaranalyse der Doppelverbindungen von Antimonpentachlorid mit organischen Substanzen bereitete Rosenheim und Lowenstamm⁸⁾ zum Teil überhaupt unüberwindliche Schwierigkeiten.

Wie bei der Analyse von Substanzen, welche sonstige anorganische Bestandteile enthalten, zu verfahren ist, wird bei der Besprechung der Bestimmung dieser Elemente angeführt.

6 Analyse hygroskopischer Substanzen

Die Verbrennungen des Rhodophyllins führten Willstätter und Pfannenstiel⁹⁾ in Rohren von Quarz und Bergkristall¹⁰⁾

¹⁾ Ann 116, 13 (1873)

²⁾ B 18, 1641 (1880) Siehe auch S 275

³⁾ C r 15, 645 (1842)

⁴⁾ Bull (2), 1, 250 (1864)

⁵⁾ Bull (2) 2, 414 (1864)

⁶⁾ Benedict, Elementary organic analysis, S 70 — Fies, 6. Aufl., 2, 29

⁷⁾ Arch 243, 498 (1905)

⁸⁾ B 85, 1124 (1902)

⁹⁾ Ann 358, 232 (1908)

¹⁰⁾ Siehe S 153

aus, und zwar mit Rücksicht auf die Aschenbestimmung im Platinschiffchen

Alle Wägungen der Substanz mußten, weil sie trocken sehr hygroskopisch ist, durch Differenzwägung aus verschleißbaren Wägeglastern ausgeführt werden, und zwar ohne Umfüllung in denselben Gefäßen, in denen die Substanzen auch getrocknet worden waren. Es ist zweckmäßig, dafür birnenförmige Kolbchen (Inhalt ca. 20 ccm) mit eingeschlifftem Aufsatz zum Evakuieren und Stopfen anzuwenden (Fig. 105). Die Form der Wägekolbchen ist dafür wichtig, daß sich die Substanzen ohne Verstaubung in das Schiffchen oder in das Mischrohr ausschütten lassen. Zur Trocknung waren die mit Rhodophyllin beschickten Kolbchen in Badern von 105–140° Tag und Nacht mit der Pumpe in Verbindung. In die



Fig. 105

evakuierten Gefäße läßt man natürlich dann die Luft langsam durch Trockenapparate wieder zutreten.

Um bei der Elementaranalyse sehr hygroskopischer Substanzen die Bestimmung, namentlich des Wasserstoffs, möglichst genau ausführen zu können, wagt Stein¹⁾ die nur an der Luft oder im Exsiccator getrocknete Substanz im Schiffchen ab und bringt dieses in die zur Elementaranalyse vollständig vorgereinigte Verbrennungsröhre, damit der Versuch durch die Wärmeleitungsfähigkeit der Blechhülle nicht gefährdet werde, ist es zweckmäßig, letztere nur so lang zu nehmen, als die Kupferoxydschicht reicht, und die Stelle unter dem Schiffchen frei zu lassen. Nachdem die Dichtheit des Apparats geprüft ist, steckt man in einem Abstände von 10 cm hinter dem Schiffchen einen oder zwei Brenner an und leitet einen auf diese Weise erhitzten, vollkommen trockenen Luftstrom langsam über die Substanz. Gewöhnlich erscheint sehr bald Wasser in der Chlorcalciumröhre und verschwindet nach einiger Zeit wieder, ohne auch bei etwas starker Erhitzung des Luftstromes und Abkühlung der Kugel der Chlorcalciumröhre durch Äther wieder zum Vorschein zu kommen. Der Apparat wird nun wiederum auf seine Dichtheit geprüft und die einzelnen Teile gewogen. Die Wägung des Kalapparates mit dazugehöriger Kalröhre läßt erkennen, ob eine Zersetzung der Substanz stattgefunden hat, und die Gewichtszunahme der Chlorcalciumröhre ergibt den Wassergehalt. Zeigte sich in einem Falle gar kein Wasser in der Chlorcalciumröhre, so ist die Wägung nichtsdestoweniger vorzunehmen, da es bei geringem Wassergehalte der Substanz oder höherer Temperatur des Luftstromes vorkommen kann, daß kein Wasser in der Kugel verdichtet wird. Während der Wägungen geht der Luftstrom, ohne erhitzt zu werden, ununterbrochen durch die Röhre,

¹⁾ Z. anal. 5, 33 (1899)

und sobald sie ausgeführt sind, kann die Verbrennung der nun trockenen Substanz beginnen. Anstatt durch Abkühlung der Chlorcalciumrohre zu prüfen, ob die Austrocknung vollendet ist, ist es sicherer, nach der Wiederanfügung aller Apparate eine Zeitlang zu erhitzen und zum zweitenmal, diesmal jedoch nur die Chlorcalciumrohre, zu wagen.

In Fällen, wo eine höhere Temperatur nötig ist, um das chemisch gebundene Wasser auszutreiben, hängt man an vier dünnen Drahten ein Kupferblech zwischen Brenner und Rohre an der Stelle, wo das Schiffchen steht, auf, schiebt ein Thermometer dazwischen und steckt einen Brenner unter dem Bleche an. Die Temperatur in der Rohre ist selbstverständlich etwas niedriger als die Angabe des Thermometers.

7 Analyse explosiver Substanzen

Oftmals lassen sich explosive, namentlich auch hoch nitrirte Körper anstandslos verbrennen, wenn man für genügende Verteilung der Substanz im Rohre sorgt,¹⁾ eine lange Kupferspirale vorlegt und sehr langsam erhitzt.²⁾

Man verwendet alsdann ein 15 cm langes Schiffchen aus Kupfer, und bringt die mit pulverförmigem Kupferoxyd gemischte Substanz, von der man nicht allzuviel (0,1—0,2 g) verwendet, in demselben unter, wobei man zwischen je zwei Strecken von Substanz + feinem Kupferoxyd einen „Damm“ von körnigem Kupferoxyd bringt (Jackson und Lamer³⁾).

Pikrinsäure, Pikramid und verwandte Körper lassen sich leicht und ohne Verpuffung verbrennen, wenn man sie mit ihrem drei- bis vierfachen Gewichte an fein gepulvertem Quarz mischt (F. G. Benedict⁴⁾).

Murmann⁵⁾ empfiehlt 7—10 cm lange, 1—1,3 cm breite Verbrennungsschiffchen aus Porzellan mit 10 Abteilungen (Querwänden⁶⁾). Beim Schmelzen muß jeder Teil der Substanz in jener Abteilung verbleiben, in welcher er sich befand und kann sich nicht in den noch nicht geschmolzenen Teil wie in einen Docht hineinziehen. Wird die Temperatur der Zersetzung erreicht, so tritt letztere nur bei einem kleinen Teil ein und ist deshalb unschädlich, selbst bei

¹⁾ Schwarz, B 18, 559 (1880) — Eder, B 18, 172 (1880) — Janowsky, M 6, 462 (1885) — 9, 836, 1888) — Leemann und Grandmougin, B 41, 1296 Ann (1908).

²⁾ Harries und Weiß, B 37, 3432 (1904).

³⁾ Am 18, 676 (1896).

⁴⁾ Am 23, 346 (1900).

⁵⁾ Z anal 36, 380 (1897) — Scholl, Ann 338, 32 (1904) — Die Schiffchen haben nur den Nachteil großer Gebrechlichkeit.

⁶⁾ Zu beziehen von Lenoir u. Foistel, Wien IV, Waaggasse 5.

lebhafter Verpuffung. Man kann auch jeden zweiten Abteil des Schiffchens leer lassen und indifferente Stoffe zumischen.

Noch bürstete Körper, wie Nitroglycerin, werden nach Hempel¹⁾ im Vakuum verbrannt. Diese Methode gestattet die gleichzeitige Bestimmung des Stickstoffs.

Derartige Sprengstoffe wird man indessen zweckmäßiger auf nassem Wege zersetzen²⁾. Es genügt daher hier wohl der Literaturhinweis auf das Verfahren, doch sei eines Kunstgriffes gedacht, den Hempel anwendet, um bei Gegenwart von leicht flüchtigen Substanzen die Evakuierung des Rohres ohne Verluste durchführen zu können, und der auch sonst Vorteile bieten wird³⁾ (Fig. 106).

Man bläst aus einer dünnen Glasrohre Kugeln mit zwei capillaren Ansatzrohren, und saugt mit dem Munde von c aus in b etwas einer geschmolzenen Metall-Legierung von 10 Teilen Woodschem Metall (2 Teile Cadmium, 1 Teil Blei und 4 Teile Zinn) mit 2 bis 3 Teilen Quecksilber. Eine derartige Legierung erstarrt in der Capillare sofort, ohne dieselbe zu zersprengen, zu einem glänzenden, fest anliegenden Metallfaden. Der Schmelzpunkt dieser Legierung



Fig. 106

ist noch wesentlich niedriger als der des Woodschen Metalls, derselbe liegt zwischen 50—60° C (Woodsches Metall allein zersprengt beim Erstarren die Glaswände).

Von der so vorgereichten Glaskugel schneidet man das Rohrende c bei d ab, kneipt mittels Zange so viel von dem mit Metall erfüllten Capillarfaden ab, daß der kleine abschließende Metallzylinder 1—2 mm lang ist, und füllt dieselbe von d aus auf die gewöhnliche Art — durch Erwärmen und Abkühlen — mit der zu untersuchenden Flüssigkeit an. Hierauf schmilzt man den Capillarfaden bei d zu.

Eine derartig doppelt geschwanzte Glaskugel gestattet nun das Evakuieren der Verbrennungsrohre, ohne daß während dieser Operation von der zu untersuchenden Flüssigkeit etwas verdampfen kann und ermöglicht ein beliebiges, sicheres Öffnen der Kugel durch gelindes Erwärmen des die Legierung enthaltenden Endes der Capillare.

Bei sehr leicht flüchtigen Substanzen macht man diese Capillare 10—12 cm lang, so daß durch dieses Erwärmen die Flüssigkeit in der Kugel nicht zum Sieden kommt.

¹⁾ Z. anal. 17, 109 (1878).

²⁾ Siehe S. 200.

³⁾ Ähnliche Vorrichtungen Francesconi und Cialdea, Gazz. 34, I, 440 (1904) — Marek, J. pr. (2) 78, 366 (1904) — Dimroth und Wislicenus, B. 38, 1575 (1905) — Dimroth, B. 39, 3910 (1906).

8 Modifikationen des Liebigschen Verfahrens

A. Verbrennung nach Fritz Blau.¹⁾

Als Absorptionsgefäße dienen ein Chlorcalciumrohr, im Minimum 30 g Chlorcalcium enthaltend, und zwei U Röhren, je zu $\frac{2}{3}$ mit Natronkalk (nicht unter 20 g), zu $\frac{1}{3}$ mit Chlorcalcium gefüllt. Das zweite Natronkalkrohr nimmt in der Regel um höchstens 1 mg zu, kann also sehr oft benutzt werden, im ersten ist der Natronkalk nach jeder Analyse zu erneuern, daher dasselbe zweckmäßig mit gut eingeschiffenen Glasstopfen versehen ist. An die Absorptionsröhren schließt sich ein Schwefelsäure enthaltender, ca 1 dm hoher Indikator von möglichst kleinem Volumen, endlich folgt eine unten tubulierte Mariottesche Flasche von 2 Liter Inhalt, die unten mit einem Hahn versehen ist.

Das Verbrennungsrohr enthält eine Schicht von etwa 60 cm Länge, vom vorderen Ende des Ofens bis 25 cm vom hinteren Ende desselben reichend, von festgerollten, gut anliegenden Kupferdrahtnetzrollen. Die Drahtnetze (etwa 6 von je 10 cm Länge) werden, um besonders wirksam gemacht zu werden, vor der ersten Verbrennung zuerst im Sauerstoffstrom oxydiert, dann im Wasserstoff- oder Alkoholdampfstrom reduziert und nun nochmals oxydiert. Das Kupferdrahtnetz enthalte ca 75 Drahte von 0,3 mm Durchmesser auf den Dezimeter. Dickere Drahte zerfallen viel leichter.

Hat man auf Halogen Rücksicht zu nehmen, so ist die vorderste Kupferdrahtnetzspirale durch eine Silberdrahtnetzrolle zu ersetzen.

Das Rohr trägt 19 cm aus dem Ofen heraus, 6 cm vor dem letzteren beginnend und 3 cm vor dem Kautschuk, der das Chlorcalciumrohr trägt, endend, wird eine 10 cm lange Schicht reinen körnigen Bleisuperoxyds zwischen zwei ganz schmale Kupferdrahtnetzrollen eingeschlossen. Das Bleisuperoxyd dient zur Absorption von Stickoxyden und schwefeliger Säure kann also unter Umständen entbehrt werden.

Das hintere Ende des Rohres trägt mittels eines einfach gebohrten Kautschuks ein T-Rohr, dessen seitlicher Ansatz a zur Luft resp. Sauerstoffzuführung dient. Der horizontale Schenkel b ist 10 cm lang und hat ein Lumen von etwa 3 mm. Durch denselben ist ein dicker Eisen- oder Kupferdraht, der gegen die Spitze zu verjüngt und hakig gekrümmt oder, wie Fig 99 zeigt, ausgeschnitten ist, gesteckt und mittels eines dickwandigen, englumigen 4 cm langen Kautschukschlauches, der zugleich über das Rohr b und über den Stab c geschoben ist, so mit b verbunden, daß er das Verbrennungsrohr von der äußeren Luft völlig abschließt, zugleich aber mit nur geringer Reibung, die noch durch Einbringen einer Spinnfeder weiß (Magnesiumsilicat) in den Schlauch verringert werden kann,

¹⁾ M 10, 367 (1889)

nach Beheben innerhalb b hin und her geschoben werden kann (Fig 107)

Der Draht habe eine Länge von $\frac{1}{2}$ m, sein hackiges Ende ist dazu bestimmt, in die Ose des Verbrennungsschiffchens (am besten Platinschiffchen) eingefügt zu werden. Dadurch wird es ermöglicht, daß das Schiffchen bei volligem Luftabschlusse von außen im Rohre verschoben werden kann.

Zur Ausführung der Analyse wird, während ein Luftstrom durch das Rohr streicht, das Bleisuperoxyd mittels eines kleinen, langs des Rohres verschiebbaren Luftbades, auf $160-180^{\circ}\text{C}$ erwärmt, der hintere Teil des Ofens dagegen vor der Hitze des vorderen, bis ungefähr 5 cm über das Kupfer hinaus zum lebhaften Glühen gebracht, durch Herausnehmen der Eisenkerne bis auf einen oder zwei ganz hinten befindliche und (bei flüchtigen Substanzen) durch einen Asbestschirm geschützt.

Gluht der Ofen, so werden die während des Anheizens gewogenen Absorptionsapparate angesetzt, das Schiffchen eingeführt, angehackt, der Indikator mit dem Aspirator verbunden und vorsichtig der Hahn des letzteren geöffnet, indes so weit, daß es in gleicher Zeit mehr

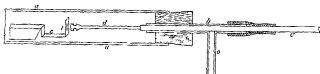


Fig 107

Luft wegzusaugen imstande ist, als ihm während der Verbrennung je zugeführt werden kann. Man verbrennt in einem Luftstrome, der stark genug ist, um ein allzu weites Zurückschlimmern der Substanz oder von deren Zersetzungsprodukten zu verhindern.

Das Schiffchen wird gleich so weit vorgeschoben, daß die Verbrennung beginnen kann, und in dem Maße, als der Gang derselben trager wird, vorgerückt, schließlich bis in den glühenden Teil des Rohres. Sollte die Verbrennung zu rasch werden, so zieht man das Schiffchen entsprechend weit zurück. Nach und nach werden die noch fehlenden vorgewärmten Eisenkerne eingeschoben, zum Glühen erhitzt und der Luftstrom durch einen kraftigen Sauerstoffstrom ersetzt.

Ist das Kupfer vollständig oxydiert, was sich durch einen rascheren Gang der Blasen durch den Indikator bemerklich macht, so wird wieder Luft eingeletet, ohne daß man das Auftreten des Sauerstoffs beim Indikator abwartet. Der Aspirator wird abgenommen und nach kurzer Zeit eist der Sauerstoff, dann die nachstromende Luft, durch die Spanreaktion nachgewiesen.

Das im vordersten Teile des Rohres kondensierte Wasser wird während der zweiten Halfte der Verbrennung durch Verschieben des Luftbades ins Chlorcalciumrohr getrieben.

Die Verbrennungsdauer, gerechnet von der Einföhrung des Schiffchens bis zur Abnahme der Absorptionsapparate betragt $\frac{1}{2}$ bis hochstens $\frac{3}{4}$ Stunde. Blau hat sogar Benzoesäure nach seinem Verfahren in 10, Rohrzucker in 14 und Naphthalin in 24 Minuten mit vorzüglichem Erfolge verbrannt.

Haber und Grinbeig¹⁾ adoptieren das Prinzip der Verbrennung nach Blau für die Elementaranalyse von Steinkohlen. Zum Verschieben des Schiffchens benutzen sie einen Kupferdraht, an den vorn ein Platindraht mit hackig umgebogener Spitze angelotet ist, welche in den Henkel des benutzten Porzellanschiffchens eingreift.

B. Methode von Lippmann und Fleißner.²⁾

Zur Verbiennung bedient man sich, wie Kopper³⁾ angegeben, eines 70 cm langen und 1,5—2 cm weiten Verbrennungsrohres (Fig 108). Bei a kommt zunächst ein Pfropf aus Tressensilber, hierauf stopft man vorsichtig unter Zuhilfenahme eines Glasstabes eine 20 cm lange Schicht Kupferasbest, bei b kommt wieder ein Pfropf aus Tressensilber ca. $1\frac{1}{2}$ —2 cm lang und dicht an diesen ein Pfropf

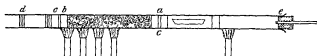


Fig 108

aus Asbest. Man erhitzt nun die Stelle a b zu schwacher Rotglut und leitet von c aus einen langsamen, trockenen Luftstrom durch die erhitzte Rohre. Nachdem fast alles Kupfer oxydiert ist, leitet man zur Vollendung der Oxydation Sauerstoff durch, bis man denselben bei d nachweisen kann. Man füllt, wenn das Rohr erkaltet ist, von c bis d eine 5 cm lange Schicht Bleisuperoxyd, das man durch Auskochen von Mennige mit Salpetersäure, Waschen und Trocknen erhalten hat und verschließt bei d mit einem Asbestpfropfen. Die Stelle c d wird dreimal mit Messingdrahtnetz umwickelt, ebenso schützt man die Rohre bei a b bis zur Hälfte mit Messingdrahtnetz. Die Verbrennungsrohre ist nun bis auf ihre vollständige Austrocknung feigt.

Als Verbrennungsöfen dient der von Kopper vorgeschlagene mit einigen kleinen Abänderungen.

Die an dem Ofen angebrachten Verbesserungen sind aus Fig 109 ersichtlich, so wurde der eine Schirm samt der dazugehörigen Wand weggelassen. Die Wand bei D ist in der Weise durchschritten, daß man den Brenner c auch aus dem Ofen herauschieben kann, ebenso wurde die rückwärtige Wand ganz weggelassen. Hat man sehr

¹⁾ Z anal 86, 561 (1897)

²⁾ M 7, 9 (1886) — Ch Ztg 27 810 (1903)

³⁾ Z anal 5, 169 (1866)

flüchtige Substanzen zu verbrennen, so ist darauf zu achten, daß die Röhre bei C nicht zu heiß werde, was namentlich bei der Einföhrung der Substanz wichtig ist. Man ersetzt in solchen Fällen den Schium bei B durch einen solchen von Asbest.

Nachdem der vordere Teil des Rohres zu Rotglut, das Bleisuperoxyd auf 150—200° C erhitzt und Sauerstoff längere Zeit durchgelenkt worden ist, führt man die Substanz im Schüffchen rasch ein und nähert letzterem die Kupferdrahtnetzspule. Man erhitzt nun diese mit Hilfe des Brenners c (Fig. 109) und schreitet langsam vorwärts, schließlich wird der Teil des Glasrohres, wo die Substanz sich befand, nochmals durchgeglüht. Feste Körper werden im Porzellanschüffchen mit Bleichromat überdeckt oder gemengt. Niedrig siedende Flüssigkeiten werden im offenen Glaskügelchen, schwer

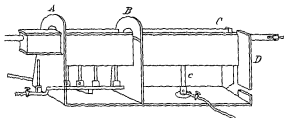


Fig. 109

flüchtige hingegen im Schüffchen gewogen, vorausgesetzt, daß diese sich in einem gut verschließbaren Präparatengläse befindet. Bei Cyanverbindungen, wie Schwefelcyankahum, Cyankahum, Ferrocyankahum muß die Substanz mit einem Gemenge von 1 Teil Kalumbichromat und 10 Teilen Bleichromat im Achatmörser gut gemengt werden.

Die Elementaranalyse selbst der kohlenstoffreichsten Verbindungen ist nach 1½ Stunden bequem beendet, so daß man leicht vier Verbrennungen taglich machen kann, da nach beendeter Analyse das Rohr sofort für die nächste bereit ist.

Den Kupferoxydasbest bereitet man sich durch Reduktion einer schwefelsauren Kupfersulfatlösung mit Zink. Das gut ausgewaschene Kupfer wird im Mörser zerrieben und dann mit Asbest geschnitten und im Sauerstoffstrom durchgeglüht.

C. Methode von M. Dennstedt.

Der zuerst von Kopfer verwirklichte Gedanke, die Verbrennung organischer Stoffe im Sauerstoffstrom mit Platin als Katalysator unter Vermeidung von Kupferoxyd, Bleichromat oder ähnlichen „Sauerstoffreserven“ mit nur wenigen Flammen in einem einfachen Ofen durchzuführen, ist weder von Kopfer selbst noch von seinen Nachfolgern bis zu den letzten Konsequenzen verfolgt worden.

Indem Kopfer irrigerweise den bei manchen Stoffen eintretenden Mißerfolg auf nicht genügend feine Verteilung und nicht ge-

nugend lange Schicht des Platins zuruckfuhrte, vertauschte er den anfangs in kurzer Strecke benutzten Platinmohr mit einer langen Schicht Platinasbest

Die spateren „Verbesserer“, wie Lippmann und Fleißner¹⁾, von Walther²⁾ u. a., entfernten sich noch weiter von dem ursprunglichen Gedanken, indem sie das Platin wieder durch Kupferoxyd in unnötig feiner Verteilung z. B. in Gestalt von Kupferoxydasbest ersetzten. Es sei schon hier erwähnt, daß sich auch für die gleich zu beschreibende Dennstedtsche Methode ähnliche „Verbesserer“, die das reine Platin wieder durch Kupferoxyd usw. ersetzen wollen, gefunden haben, z. B. Marek³⁾

Erst durch Dennstedt ist unwiderleglich festgestellt worden, daß bei überschüssig vorhandenem Sauerstoff eine ganz geringe Menge Platin oder Palladium, sei es in Form von Blech oder Draht oder in Gestalt des zuerst von Zulkowsky und Lepez⁴⁾ vorgeschlagenen Platinquarzes genügt, um den Wasserstoff und Kohlenstoff organischer Stoffe vollständig zu Wasser und Kohlendioxyd zu verbrennen. Er hat ferner gezeigt, daß es zur Absorption der bei der Verbrennung stickstoffhaltiger Stoffe entstehenden Oxyde des Stickstoffs nicht notwendig ist, das Verbrennungsrohr in seinem ganzen Querschnitt mit Bleisuperoxyd oder Bleisuperoxydasbest auszufüllen, sondern daß dazu wenige Gramme reines Bleisuperoxyd in Porzellanschiffchen verteilt genügen, sofern diese angemessen erhitzt werden, was in einfacher Weise als in einem eisernen, mit Thermometer versehenen Kasten, wie Kopfer vorschreibt, geschehen kann. Er hat ferner gezeigt, daß das Bleisuperoxyd in derselben geringen Menge nicht nur für die Absorption der Oxyde des Stickstoffs, sondern auch für die vollkommene Absorption der Oxyde des Schwefels und von Chlor und Brom durchaus geeignet ist.

Die Bedingungen, unter denen diese Absorptionen zuverlässig vor sich gehen, sind von ihm in Gemeinschaft mit F. Haßler⁵⁾ festgelegt worden. Für die Absorption des Jods ist von Dennstedt das molekulare Silber, ebenfalls in dünner Schicht im Schiffchen, eingeführt worden. Da sich die vom Bleisuperoxyd in Form von Bleisulfat zurückgehaltenen Oxyde des Schwefels, ebenso das Chlor- und Bromverbindungen des Bleis, wie endlich auch das in Form von Jodsilber zurückgehaltene Jod aus den Absorptionsmitteln leicht und vollkommen extrahieren lassen, so konnte zugleich mit der Verbrennung die gleichzeitige und genaue Bestimmung von Schwefel und Halogen in organischen Stoffen verbunden werden.

Auf Grund dieser Beobachtungen und Erfahrungen ist von Dennstedt in langjähriger Arbeit — die erste Veröffentlichung ge-

¹⁾ Siehe S. 189

²⁾ Ph. C. H. 45, 12, 509 (1904)

³⁾ J. pr. (2) 78 359 (1906) — 74, 237 (1906)

⁴⁾ M. 5, 538 (1884)

⁵⁾ Z. anal. 42, 417 (1903)

sah im Jahre 1897 — zuerst allein, später mit wenigen Mitarbeitern, von denen hauptsächlich F Haßler und Th Klunder zu nennen sind, die Methode der sog „vereinfachten Elementaranalyse“ oder „Kontaktanalyse“ ausgearbeitet worden, die nunmehr einen solchen Grad der Vollkommenheit erreicht hat, daß mit derselben Apparatur alle Substanzen von beliebiger Beschaffenheit, von den leichtest bis zu den schwerstflüchtigen, unter gleichzeitiger Bestimmung von Kohlenstoff, Schwefel, Chlor, Brom und Jod mit absoluter Genauigkeit, die von keiner anderen Methode übertroffen wird, analysiert werden können

Eine weitere Einrichtung, die auch die gleichzeitige Bestimmung des Stickstoffs gestattet, wird S 197 ff beschrieben

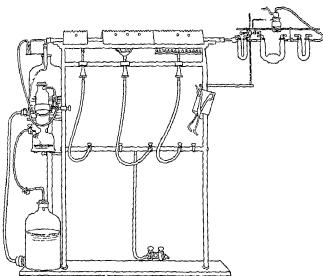


Fig 110

Es ist hier nicht der Ort, das ganze Verfahren in voller Ausführlichkeit zu beschreiben, es wird genügen, in kurzen Zügen das Prinzip unter Vorführung einiger Abbildungen zu erläutern, im übrigen auf die Dennstedtsche Anleitung zur vereinfachten Elementaranalyse, 2 Auflage, Hamburg 1906, Otto Meißners Verlag, zu verweisen ¹⁾

Das 86 cm lange Verbrennungsrohr (am besten aus Quarzglas) liegt in einem einfachen eisernen Gestell, das gestattet, einzelne Stellen oder auch das ganze Rohr mit eisernen, asbestgefütterten Dachern zu bedecken. Als Kontaksubstanz dient entweder reiner, nach Zulkowsky und Lepez hergestellter Platinquarz oder ein Stück

¹⁾ Siehe ferner Dennstedt, B 41, 600 (1908) — Ch Ztg 32, 77 (1908)

zusammengerolltes Platinblech — Platinlocke — oder ein aus Platinblechstreifen zusammengeschweißter Platinstern¹⁾ Die etwa in der Mitte des Rohrs liegende Kontaktsubstanz wird mit einem starken Bunsen- oder Teclubrenner (Verbrennungsflamme) erhitzt. In den vorderen Teil des Rohrs werden bei stickstoff-, schwefel- und halogenhaltigen Stoffen die mit Bleisuperoxyd oder molekularem Silber beschickten Porzellanschiffchen geschoben und dieser Teil des Rohrs durch ein Flammenrohr mit etwa 20—25 Flammen auf angemessene Temperatur — 300° — erhitzt.

Die allmähliche Vergasung der im hinteren Teile des Rohrs befindlichen Substanz geschieht durch einen Bunsenbrenner (Vergasungsflamme).

Die einzige Schwierigkeit der Methode besteht in der richtigen Abstimmung zwischen Vergasung und Sauerstoffstrom, unter allen Umständen muß in jeder Phase der Verbrennung der Sauerstoff im Überschuß vorhanden sein. Das wird dadurch erreicht, daß die Vergasung nicht unmittelbar im Verbrennungsrohr, sondern in einem

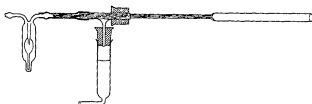


Fig. 111

Einsatzrohr vorgenommen wird, das mit einer Capillare durch den hinteren Stopfen ins Freie führt. Mit Hilfe eines T-Stückes wird der Sauerstoff einmal in dieses Einsatzrohr und zweitens direkt in das Verbrennungsrohr geleitet, der Sauerstoff ist also in einen Vergasungsstrom und einen Verbrennungsstrom getrennt, und man hat daher die Geschwindigkeit der Vergasung und somit der Verbrennung vollständig in der Hand. Die Fig. 111 zeigt eine schematische Abbildung dieser Einrichtung. Der aus einem Trockenturm kommende Sauerstoff geht für den inneren Strom durch den Blasenähler mit einigen Tropfen Schwefelsäure, für den äußeren Strom noch einmal durch ein kurzes Chlorealciumrohr.

Für sehr flüchtige Substanzen wird diese doppelte Sauerstoffzuführung durch ein einfaches, hinten geschlossenes Einsatzrohr (Fig. 112) ersetzt, für nur unter Zersetzung bei hoher Temperatur flüchtige Stoffe (Zucker, Eiweiß, Steinkohle) kann vorteilhaft ein hinten offenes Einsatzrohr mit Einschnürung benutzt werden (Fig. 113).

Die Substanz wird in dreiteiligen, porösen Porzellanschiffchen, die die regelmäßige Vergasung erleichtern, abgewogen und in das

¹⁾ Von Heraeus, Hanau, zu beziehen

Einsatzrohr geschoben, der vordere Teil des Einsatzrohrs wird mit einem Glasstabe aus schwerschmelzbarem Glase ausgefüllt und auf diese Weise der Raum, wo sich ein verpuffendes Gemenge von

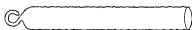


Fig 112



Fig 113

Sauerstoff und brennbaren Substanz bilden konnte, auf ein Minimum reduziert. Den Verlauf der Vergasung und damit der Verbrennung erkennt man am Aufglühen der Kontaktschubstanz oder auch an einer kleinen Flamme in der Mündung des Einsatzrohrs — dieses nicht

immer entstehende, oft schwer erkennbare Flämmchen darf niemals aus dem Einsatzrohr heraustreten — oder endlich an dem sich verdichtenden Wasser am vorderen Teile des Verbrennungsrohrs

Da das Schiffehen mit irgendwie verstaubenden Substanzen, wie Kupferoxyd usw., nicht in Berührung kommt, so gibt seine Gewichtszunahme die Menge etwa vorhandener Aschebestandteile, Platin, Gold usw. mit absoluter Genauigkeit, so daß auch diese Bestimmungen mit der Verbrennung in einer Operation geschehen können

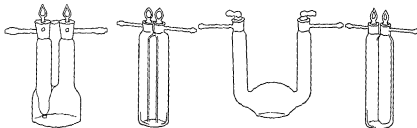


Fig 114

Als Absorptionsapparate (Fig 114) dienen für Wasser das gewöhnliche, aber mit eingereiebenen Stoppseln versehene Chlorcalciumrohr, für die Kohlensäure Natronkalkapparate in „Entenform“ oder „Stempelform“ usw., die eine so große Menge des Absorptionsmittels fassen, daß es für 20—30 Verbrennungen ausreicht. Das erlaubt wieder, die Apparate mit Sauerstoff gefüllt zu wagen und sie dauernd damit gefüllt zu lassen, so daß ihr Endgewicht gleich wieder als Anfangsgewicht für eine neue Verbrennung dienen kann.

An die Absorptionsapparate schließt sich ein Flaschchen mit Palladiumchlorurlösung, deren Trübung andeutet, wenn einmal durch mangelnden Sauerstoff die Verbrennung unvollständig geblieben ist, solche Analysen sind zu verwerfen.

Für die Bestimmung des Schwefels und der Halogene wird das vorgelegte Bleisuperoxyd mit reiner Soda oder Natriumhydroxyd-lösung, für die Bestimmung des Jods das vorgelegte molekulare Silber mit verdünnter Cyankaliumlösung extrahiert und in den Extrakten Schwefelsäure und Halogen nach den bekannten Methoden der quantitativen Analyse bestimmt. Bei Halogenen, auch Chlor und Brom, haltigen aber stickstofffreien Stoffen kann dieses auch einfach aus der Gewichtszunahme des vorgelegten molekularen Silbers berechnet werden. Ist gleichzeitig Schwefel neben Chlor und Brom vorhanden, so wird die alkalische Extraktionsflüssigkeit aus dem vorgelegten Bleisuperoxyd in zwei Teile geteilt, in dem einen wird die Schwefelsäure, im andern Chlor und Brom bestimmt.

Ist neben Jod noch Schwefel vorhanden, so muß außer molekularem Silber auch Bleisuperoxyd vorgelegt werden, es bleibt dann der zu Schwefeltrioxyd verbrennende Teil als schwefelsaures Silber im molekularen Silber und läßt sich daraus durch Wasser extrahieren.

Nachdem man aus dieser wässrigen Lösung das Silber gefällt hat, gibt man das Filtrat nebst dem Waschwasser zu der Flüssigkeit, die man durch Extraktion des Bleisuperoxyds erhalten hat und fällt mit Chlorbarium.

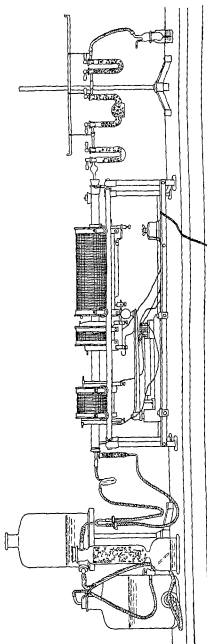


Fig. 115

Für den Aufbau der Apparate und für die Ausführung der Analyse ist ein besonderer Verbrennungstisch oder gar ein besonderer Verbrennungsraum nicht erforderlich.

Als sehr praktisch hat sich das auf S 172 abgebildete tragbare Universalstativ (Fig 110) bewährt, das keiner näheren Erläuterung bedarf. Laboratorien, die nicht über Leuchtgas, aber über elektrischen Strom verfügen, bedienen sich des für die vereinfachte Elementaranalyse umgeänderten Ofens von Heiæus (Fig 115).

Endlich sei noch erwähnt, daß namentlich für technische Laboratorien, die in großer Zahl Elementaranalysen von Produkten ähnlicher Beschaffenheit (Steinkohlen, Schmieröle, Asphalte usw.) auszuführen haben, ein Doppelofen konstruiert worden ist, der ebenfalls mit nur zwei Brennern und dem Flammenrohr gleichzeitig zwei Analysen durchzuführen gestattet (Fig 116).

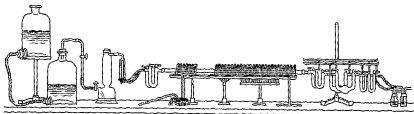


Fig 116

Das geschilderte Verfahren hat sich bisher in allen Fällen bewährt, es gibt nach Dennstedt keine organische Substanz, die sich nicht damit mit absoluter Genauigkeit verbrennen ließe. Das Verfahren hat sich auch in solchen Fällen als brauchbar erwiesen, wo die Kupferoxydmethoden versagten¹⁾.

Da keine der sonst üblichen Methoden zur Schwefelbestimmung in organischen Substanzen das beschriebene Verfahren an Einfachheit, Bequemlichkeit und Genauigkeit übertrifft, so empfiehlt sich ihre Anwendung auch dann, wenn man eine Bestimmung des Wasserstoffs und Kohlenstoffs nicht damit verbinden will, ebenso ist die Methode brauchbar für anorganische Stoffe, z B die Bestimmung des Kohlenstoffs im Eisen, des Schwefels in Metallsulfiden, Pyrit, in gebrauchter Gasreinigungsmasse usw.

Verfahren zur automatischen Verbrennung haben Deiglmayr²⁾ und Pregl³⁾ angegeben.

¹⁾ z B Biehinger und Busch, B 86, 135 (1903) — R Meyer und Spengler, B 88, 442 (1905) — Mayerhofer M 28 593 (1907) — Siebe auch Zaleski, Anz Ak Wiss Krakau 1907, 646 — Z 1908, I 1060

²⁾ Ch Ztg 26, 520 (1902) — B 85, 1978 (1902)

³⁾ B 88, 1439 (1905) — Vgl Abderhalden und Rostocki, Z physiol 46, 135 (1905)

9 Elementaranalyse auf nassem Wege

Es ist oftmals versucht worden,¹⁾ die vollständige Oxydation organischer Substanzen auf nassem Wege zu erzielen, indes ist keines der angegebenen Verfahren von allgemeiner Anwendbarkeit, abgesehen davon, daß naturgemäß bei derartigen Bestimmungen auf die Ermittlung des Wasserstoffgehaltes verzichtet werden muß.

Von allen diesen Verfahren konnte höchstens das Brunnersche in der Ausführung nach Messinger für gewisse Fälle (Analyse explosiver²⁾, thallium-) oder phosphorhaltiger⁴⁾ Substanzen) Bedeutung haben.

Wenn dasselbe demnach für die Elementaranalyse selbst entbehrlich ist, so wird man sich doch der Oxydation nach Messinger für die Untersuchung schwefel-, arsen-, phosphor- usw. haltiger Substanzen oftens mit Vorteil bedienen⁶⁾.

10 Elementaranalyse auf elektrothermischem Wege⁹⁾

Die Verbrennung organischer Körper mittels Elektrizität als Wärmequelle und Platin als Sauerstoffüberträger vorzunehmen, ist zuerst von Levoir⁷⁾, dann in ähnlicher Weise von Oser⁸⁾ versucht worden. Letzteres Verfahren bietet gleichzeitig die Möglichkeit, eine calorimetrische Bestimmung der Verbrennungswärme der Substanz auszuführen — Ein von Heraeus⁹⁾ konstruierter Ofen wird von Holde und v. Konek sehr empfohlen,¹⁰⁾ auch zum Dennstedtschen Verfahren ist dasselbe anwendbar (Siehe Fig 115).

Breteau und Leroux verfahren in Anlehnung an die Dennstedtsche Methode folgendermaßen¹¹⁾ Um ein Rohr MN aus Porzellan oder geschmolzenem Quarz (Fig 117) wird ein Iridium-Platindraht gewickelt, dessen erste Windung bei J an einem stärkeren Platindraht KJ (der bei N in das Porzellanrohr eingeschmolzen ist)

¹⁾ C Brunner, Pogg 95, 379 (1855) — Wanklyn u Cooper, B 11, 1835 (1878) — Cross u Bevan, Soc 53, 889 (1888) — Messinger B 21, 2910 (1888) — B 23, 2756 (1890) — Gehrenbeck, B 22, 1694 (1889) — Kjeldahl, Z anal 31, 214 (1892) — Kuster und Stallberg, Ann 278, 215 (1893) — Kruger, B 27, 611 (1894) — Phelps, Siliman (4), 4, 372 (1897) — Fritsch, Ann 294, 79 (1897)

²⁾ Ann 278, 151 (1893) — Biltz u Stepf, B 37, 4029 (1904)

³⁾ Meyer und Benthorn, B 37, 2059, Ann (1904)

⁴⁾ Dennstedt, Entwicklung usw S 74

⁵⁾ Siehe S 242, 250, 286

⁶⁾ Siehe ferner Morse und Taylor, Am 33, 591 (1905) — Taylor, Thesis, John Hopkins Univ 1905 — Carrasco, Carrasco und Plancher, Atti Lincei 14, II, 608, 613 (1905) — Gazz 36, II, 492 (1906) Dazu Lenz, Z anal 46, 557 (1907)

⁷⁾ Elektrische Rundschau 47, 88 (1889)

⁸⁾ M 11, 486 (1890)

⁹⁾ Pharm Ztg 50, 218 (1905)

¹⁰⁾ Holde, B 39, 1615 (1905) — Konek, B 39, 2263 (1906)

¹¹⁾ Ch Ztg 31, 1028 (1907) — Bull (4), 3, 15 (1908) — Girard, Ch Ztg 32, 497 (1908)

befestigt ist, die letzte Windung ist bei O mit dem durch den Kautschukstopfen C gehenden Platindraht OP verbunden. Die Porzellamöhre, durch welche kein Gasstrom hindurchgeht, steht mit dem Nickelrohr DE mittels der angelöteten Halter m und n in Verbindung. Durch den elektrischen Strom DKJOP (80 Watt) wird die Spirale zur Rotglut erhitzt. Das Metallrohr geht durch den Stopfen C, der das Verbrennungsrohr AB (Jenaer Glas) verschließt. Die Substanz wird in das Verbrennungsrohr mittels einer Dennstedtschen Röhre mit doppelter Sauerstoffzuführung eingebracht. An die



Fig. 117

Glasrohre RS schließt sich ein capillartiger Ansatz SU. Dieser ragt durch den horizontalen Teil eines T-Rohres hindurch, das durch den die Röhre B verschließenden Stopfen führt. Durch das Capillarrohr strömt Sauerstoff in das Einführungsrohr, während mittels des Ansatzes V des T-Rohres das Einführungsrohr von Sauerstoff umspült wird. Das Schiffchen Z wird mit etwa 15 cg der Substanz angefüllt und die Absorptionsapparate an das Rohr DE angeschlossen. Ist die Platinspirale glühend, so wird die Substanz vorsichtig erhitzt, ist sie völlig zersetzt, so wird unter Verstärkung des inneren Sauerstoffstromes die Kohle schnell verbrannt. Die Ausführung ist in 15—40 Minuten, je nach der Art der Substanz, beendet.

11 Elementaranalyse unter Druck im Autoklaven

Die Verbrennung in der calorimetrischen Bombe oder einem eigenen Autoklaven auszuführen, haben Berthelot¹⁾, Kroecker²⁾, Eiloart³⁾ und Hempel⁴⁾ unternommen. Letzterer hat einen handlichen Apparat konstruiert, welcher die Bestimmung des Kohlenstoffs, Wasserstoffs, Schwefels und der Halogene gestattet. Immerhin hat das Verfahren vorläufig bloß theoretisches Interesse.

12 Berechnung der Analysen

A. Bestimmung des Kohlenstoffs. C=12,0.

Man findet den Prozentgehalt an Kohlenstoff nach der Gleichung

$$P_c = \frac{3(CO_2)}{11 S} \text{ oder einfacher mittels der folgenden}$$

¹⁾ Ann. Chim. Phys. (6), 26, 555 (1897)

²⁾ Zeitschr. Ver. Rubenz 46, 482 (1896) — B 30, 605 (1897)

³⁾ Ch. News 58, 284 (1889)

⁴⁾ B 30, 202 (1897) — Toth, Ch. Ztg 32, 608 (1908)

Faktorentabelle ¹⁾

Gefunden	Gesucht	Faktor	2	3	4	5
CO ₂ = 44	C = 12	0 27273	0 54545	0 81818	1 09091	1 36364
	6	7	8	9	log	
	1 63636	1 90909	2 18182	2 45454	0 43573	— 1

B. Bestimmung des Wasserstoffs. H = 1,01.

Der Prozentgehalt an Wasserstoff berechnet sich nach der Gleichung

$$P_H = \frac{(H_2O)}{9 S} \text{ oder vermittels der}$$

Faktorentabelle

Gefunden	Gesucht	Faktor	2	3	4	5
H ₂ O = 18 02	H ₂ = 2 02	0 11210	0 22420	0 33629	0 44839	0 56049
	6	7	8	9	log	
	0 67269	0 78469	0 89678	1 00888	0 04960	— 1

C. Formeln, um die Kohlenstoffprocente älterer Analysen nach dem neueren Atomgewicht des Kohlenstoffs zu korrigieren.²⁾

Sind für die Korrektur von älteren Elementaranalysen die Originaldetails der Analyse nicht bekannt, sondern nur die berechneten Kohlenstoffprocente (= Carb), so ist, falls den Rechnungen die Atomgewichtsbestimmung von Berzelius C = 76,438 zugrunde liegt, die Korrektur nach der Gleichung

$$\log \text{Carb korr} = \log \text{Carb} - 0 00598$$

und für Bestimmungen mit der Zahl von Liebig und Redtenbacher C = 75,854 die Korrektur nach der Gleichung

$$\log \text{Carb korr} = \log \text{Carb} - 0 00357$$

in Anwendung zu bringen

¹⁾ L. F. Guttman hat „Prozent Tabellen f. d. Elementaranalyse“, Braunschweig, Vieweg & Sohn, 1904, herausgegeben. Sie bieten kaum besondere Vorteile.

²⁾ Schiff, B 7, 781 (1874) — 8, 72 (1875) — Gazz 4, 555 (1874)

Zweiter Abschnitt

Bestimmung des Stickstoffs.**1. Qualitativer Nachweis des Stickstoffs****Reaktion von Lassaigne.¹⁾**

Man bringt in eine enge und lange Eprouvette 10—20 mg Substanz und darauf etwa die zehnfache Menge gut abgetrocknetes und durch Eintauchen in Ather von Petroleum befreites Natrium (oder Kalium, das aber im allgemeinen keine Vorteile bietet)²⁾ Man eilutzt bis zum Gluhen des Röhrchens und sorgt dafür, daß an den Gefäßwänden kondensierte Zersetzungsprodukte wieder herabfließen und mit dem geschmolzenen Natrium in Reaktion treten können.

Man stellt gewöhnlich das Röhrchen noch heiß in ein kleines Becherglaschen und spritzt aus einiger Entfernung vorsichtig (um nicht durch eventuell herausgeschleudertes Natrium verletzt zu werden) Wasser erst auf das geschlossene Röhrende, dann, nachdem das Eprouvettchen zersprungen ist, auch in das Innere desselben.

Zweckmäßiger wird es sein, das überschüssige Natrium nach Skraup³⁾ mittels Alkohol in Lösung zu bringen. Wenn die Hauptmenge des Natriums verschwunden ist, kann man Wasser in kleinen Mengen zufügen, worauf sich der Rest ganz ruhig auflöst.

Die resultierende alkalische Flüssigkeit, die 5—10 ccm betragen soll, wird filtriert, noch etwas Kalilauge zugesetzt und mit nicht mehr als 2 Tropfen kaltgesättigter Eisenvitriollosung und einem Tropfen Eisenchloridlösung einige Augenblicke zum Kochen erhitzt. Man läßt erkalten, sauert hierauf mit nicht zuviel Salzsäure an und erhält nunmehr, falls die Substanz stickstoffhaltig war, eine mehr oder weniger stark blaugrün gefärbte Flüssigkeit, die beim Stehen (ev erst nach einigen Stunden) einen Niederschlag von Berlinerblau absetzt.

Die Reaktion von Lassaigne ist bei richtiger Ausführung vollständig zuverlässig⁴⁾ und versagt nur bei Substanzen, die schon bei geringer Temperatursteigerung allen Stickstoff verlieren (Diazokörper⁵⁾

¹⁾ C 1 16, 387 (1843) — Ann 48, 367 (1843) — Jacobsen, B 12, 2318 (1879) — Tauber, B 62, 3150 (1899)

²⁾ Nach Bach, B 41, 227 (1908), läßt sich der Stickstoffgehalt von Oxydationsfermenten (Peroxidase) nur mittels Kalium, nicht mit Natrium, erkennen.

³⁾ Privatmitteilung — Dasselbe Verfahren gibt auch Weston, Detection of Carbon compounds, Longmans, Green and Co, London 1904, S 2 an.

⁴⁾ Fälle, in denen die Methode anscheinend versagt: Tschirch und Stevens, Arch 243, 519 (1905) — Ph C H 1905, 501 — Tschirch und Gerderberg, Arch 245, 101 (1907)

⁵⁾ Graebe, B 17, 1178 (1884)

Für den Nachweis des Stickstoffs in derartigen Substanzen dienen die unter „Diazogruppe“ — S 859ff — angeführten Methoden

Bei gewissen Pyrrolidenivaten läßt indes die Methode in der beschriebenen Ausführungsform im Stich ¹⁾ Man verfährt in solchen Fällen nach Kehler²⁾ folgendermaßen

Eine kleine Menge der Substanz wird in die nicht zu kurze Spitze eines ausgezogenen, nicht zu weiten Glasrohrchens, wie solche zur Reduktion von arseniger Säure durch Kohlenplättchen dienen,³⁾ gebracht, man klopft einen Kanal und erhitzt das Natrium, das sich an der unteren, nicht verjüngten Stelle des Röhrchen befindet, vorsichtig zum Glühen, derart, daß die Substanz selbst möglichst wenig erwärmt wird. Hierauf bringt man diese mittels einer zweiten kleinen Flamme sehr vorsichtig zum Schmelzen und erhitzt in der Weise weiter, daß die entweichenden Dämpfe eben bis zum glühenden Metall, aber kaum über dieses hinaus gelangen. Man läßt die Dämpfe sich wieder verdichten und treibt sie nochmals bis an das glühende Metall vor. Zu rasche Dampfbildung ist zu vermeiden, auch darf nicht zuviel Substanz angewendet werden.

Bei Tschirch's Substanzen (Ann 4, S 180) konnte nach dem Erhitzen mit trockenem Atzkali Pyrrol nachgewiesen werden. — Außerdem kann man hier den Stickstoff dadurch nachweisen, daß man mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrom ohne vorgelegte Spule verbrennt, und die Kalilauge mit Diphenylamin oder Bruin prüft.

Immeihin sei betont, daß wenigstens in einem der zitierten Fälle (Urethinsäure) der angebliche (nach Dumas bestimmte) Stickstoff sich als Kohlenoxyd erwies ⁴⁾

Eine vielleicht recht zweckmäßige Modifikation der Lassaigne'schen Probe ist von Castellana⁵⁾ angegeben worden.

Erhitzt man eine stickstoffhaltige Substanz mit Natrium- oder Kaliumcarbonat und Magnesiumpulver, so wird Alkalimetall frei,⁶⁾ das das entsprechende Cyanid bildet. Die Reaktion ist sogar auf Diazokörper anwendbar.

Man erhitzt wenige Milligramme der Substanz in einem Porzellantiegel oder einer Epruvette, nachdem man sie gut mit dem Gemische von Carbonat und Magnesiumpulver gemengt hat. Bei flüssigen oder flüchtigen Substanzen kann man einige Tropfen der Flüssigkeit auf das bereits in Reaktion befindliche Gemisch tropfen lassen oder das Carbonat damit tränken, dann mit Magnesiumpulver, dem man noch etwas Stanniol zusetzen kann, vereinen oder aber ein inniges Gemisch von Carbonat, Magnesiumpulver und

¹⁾ Feist und Stenger B 35, 1559 (1902) — Kehler, B 85, 2524 (1902) — Tschirch und Schereschewski, Arch 243, 363 (1906)

²⁾ B 36, 2525 (1902)

³⁾ Fresenius, Qual Analyse, 16 Aufl, S 232

⁴⁾ Miyama, B 40, 4391 (1907) — Siehe auch Bach, B 41, 227 (1908)

⁵⁾ Gazz 84 II, 357 (1904)

⁶⁾ Cl Winkler, B 28, 44 (1890)

Stanniol mit der Substanz überschichten — Nach dem Erkaltenlassen verfährt man dann weiter nach Lassaigne

Spica¹⁾ kombiniert mit der Prüfung auf Stickstoff die auf Schwefel und Halogene. Man prüft einen Teil der Flüssigkeit mittels der Berlinerblau-Reaktion auf Stickstoff, einen Tropfen auf blankem Silberblech auf Schwefel. Bei Abwesenheit beider Stoffe kann direkt mittels Silbernitrat auf Halogen geprüft werden. Im anderen Falle erhitzt man mit etwa dem halben Volum Schwefelsäure ein bis zwei Minuten lang. Hierbei werden Schwefelwasserstoff und Blausäure vollständig entfernt, nicht aber die Wasserstoffsäuren der Halogene, welche auch nach fünf Minuten langem Erhitzen noch nachweisbar sind.

Alle übrigen zum Stickstoffnachweise vorgeschlagenen Reaktionen sind nur von beschränkter Anwendbarkeit und in der Ausführung umständlicher. So das Erhitzen der Substanz mit Alkalien (Auftreten von Ammoniak²⁾), welches sich durch Schwarzfärbung einer Quecksilberoxydullosung, durch Blauen von Lackmuspapier usw. verrät,³⁾ oder das Oxydieren mit Natriumsuperoxyd⁴⁾ oder mit kaltgesättigter Kalilauge und festem Kaliumpermanganat, wobei nach Donath⁵⁾ stets salpetrige oder Salpetersäure entstehen soll.

2 Quantitative Bestimmung des Stickstoffs

Zur quantitativen Stickstoffbestimmung werden für wissenschaftliche Zwecke fast nur zwei Methoden benutzt. Das Verfahren von Dumas und dasjenige von Kjeldahl. Die früher, namentlich für technische Zwecke, vielfach geübte Methode von Varrentrapp und Will ist antiquiert, die in ihrem Prinzip einwandfreie von Dumas hat sich noch nicht recht einbürgern können.

A. Methode von Dumas.⁶⁾

Das Verfahren beruht auf der von Gay Lussac, Liebig und anderen zu Anfang des vorigen Jahrhunderts aufgefundenen Tatsache, daß bei der Verbrennung stickstoffhaltiger Substanzen mit Kupferoxyd neben Kohlendioxyd und Wasser im wesentlichen elementarer Stickstoff erhalten wird, neben geringen Mengen von Stickoxyden, deren Reduktion in geeigneter Weise vorzunehmen ist.

Das Verfahren ist von allgemeiner Anwendbarkeit, soweit

¹⁾ B 13, 205 (1830)

²⁾ Faraday, Pogg 3, 455 (1825) — Siehe auch S 193

³⁾ Du Menil, Arch 1824, 41 — Klonbach, C 1856, 912

⁴⁾ v Konek, Z ang 17, 771 (1904)

⁵⁾ M 11, 15 (1890)

⁶⁾ Ann Chim Phys 2, 198 (1831) — Melsens, C r 20, 1437 (1846) — Über die Geschichte dieser Methode siehe die trefflichen Ausführungen von Dumas, Entwicklung der Elementaranalyse, S 29—42 (1899) — Guillemand und Dombrowski: Bull des sc pharmol Juli 1902

nicht Substanzen in Frage kommen,¹⁾ die schon bei gewöhnlicher Temperatur Stickstoff verlieren und daher auch nicht die unerläßliche Füllung des zur Analyse dienenden Rohres mit Kohlendioxyd vertragen

So läßt sich nach Weidel und Herzig²⁾ eine direkte Bestimmung des Gesamtstickstoffs im neutralen isocinchomeronsauren Ammonium nicht ausführen, da das Salz beim Überleiten von Kohlendioxyd zersetzt und ein Teil des gebildeten kohlen-sauren Ammoniums verflüchtigt wird, ebensolche Schwierigkeiten verursachen die Hydrazine³⁾

Erfordernisse 1 ein Verbrennungsrohr von 90—100 cm Länge, an einem Ende rund zugeschmolzen, von etwa 10 mm innerer Weite

2 Ein Apparat zum Auffangen und Messen des entwickelten Stickstoffs

Von den zahlreichen, für diesen Zweck vorgeschlagenen Instrumenten seien die Azotometer von Zulkowsky⁴⁾, Gladding⁵⁾, E Ludwig⁶⁾, Reinitzer⁷⁾, Schwarz⁸⁾, Stadel⁹⁾, R Schmidt¹⁰⁾, Dupre¹¹⁾, Groves¹²⁾, Ilinski¹³⁾, Sonnenschein¹⁴⁾, Jowett und Call¹⁵⁾, Bleier¹⁶⁾ angeführt. Ihnen allen ist das zuerst angegebene, welches von Hugo Schiff¹⁷⁾ stammt, in der von Gattermann¹⁸⁾ modifizierten Form weitaus überlegen. Die Konstruktion desselben ist aus den Figuren 118 und 119, S 186 und 187, ersichtlich

3 Das Fullmaterial der Rohre

a) Stickstofffreies Natrium- oder Kaliumbicarbonat. Dasselbe dient als Kohlensäuregenerator. An seiner Stelle werden auch Magnesit (in erbsengroßen Stücken), Mangancarbonat, Soda und Kalium-

¹⁾ Wie man die Dumas'sche Methode auch für solche Substanzen verwendbar machen kann, siehe S 192

²⁾ M 1, 9 (1880) — Ähnlich verhält sich das Ammoniummetapicrat Boishe und Becker, B 87, 1848 (1904) — Siehe auch Jacobson und Huber, B 41, 662 (1908) (Benzoyltoylnitrosamin)

³⁾ E Fischer, Ann 190, 124 (1877) — De Vries und Holleman, Rec 10, 220 (1891)

⁴⁾ Ann 182, 296 (1876)

⁵⁾ Ch News 46, 39 (1882)

⁶⁾ B 13, 883 (1880)

⁷⁾ Dingl 236, 302 (1879)

⁸⁾ B 13, 771 (1880)

⁹⁾ Z anal 19, 452 (1880)

¹⁰⁾ J pr (2), 21 444 (1891)

¹¹⁾ Bull (2), 25, 498 (1876)

¹²⁾ B 13, 1341 (1880)

¹³⁾ B 17, 1347 (1884)

¹⁴⁾ Z anal 25, 371 (1886)

¹⁵⁾ Ch News 78, 97 (1897)

¹⁶⁾ B 30, 3123 (1897)

¹⁷⁾ Z anal 7, 430 (1868) — 20, 257 (1881)

¹⁸⁾ Z anal 24, 57 (1885) — Siehe auch S 197

bichromat, seltener Blei- oder Kupfercarbonat benutzt. Flüssiges Kohlendioxyd hat Ludwig¹⁾ vorgeschlagen.

Weiter wird auch empfohlen, das Kohlendioxyd aus einem Gasentwicklungsapparate (Marmor und heiße Salzsäure, Hufschmidt²⁾, feiner geschmolzene Soda und Schwefelsäure, Kriessler³⁾, gemahlene Kreide und Schwefelsäure, Hoogewerff und van Doijp⁴⁾, konzentrierte Kaliumkarbonat-Lösung und 50%ige Schwefelsäure, Fritz Blau⁵⁾ usw.) zu entnehmen, nach diesen Methoden muß man natürlich mit einem offenen, durch einen Geißlerschen Hahn abschließbaren Rohre operieren.

b) Grobes (am besten aus Kupferdraht oder -spanen erhaltenes) Kupferoxyd. Feines, pulverförmiges Kupferoxyd. Diese Materialien müssen durch Glühen in einem Kupfer- oder Nickelriegel von etwaigem Stickoxydgehalte befreit sein. Man bewahrt sie in gut schließenden Gefäßen auf, in welche man das Oxyd noch warm einfüllt. Nach alter Tradition werden hierzu meist birnformige Glaskolben benutzt, die durch einen mit Stanniol umwickelten Kork verschlossen werden.⁶⁾

c) Eine 10—20 cm lange⁷⁾ Kupferdrahtnetzspirale. Dieselbe wird folgendermaßen zum Gebrauche vorbereitet: in eine starkwandige, genügend weite und etwa 20 cm lange Eprouvette füllt man einige Tropfen Ameisensäure oder Methylalkohol⁸⁾, umwickelt die Rohre mit einem Tuche und senkt die zum Glühen erhitzte Kupferspirale hinein. Man läßt die jetzt blanke Spirale erkalten, und bewahrt sie in dem nunmehr verschlossenen Rohre bis zum Gebrauche auf. Die Spirale im Wasserstoffstrom zu reduzieren empfiehlt sich nicht, da hierbei Wasserstoff okkludiert wird, der selbst beim Glühen der Rohre im Kohlendioxydstrome nicht vollständig entfernt wird und bei der Stickstoffbestimmung durch Zerlegung der Kohlensäure zu Fehlern führt.⁹⁾

¹⁾ Méthode Jahrb. 1880.

²⁾ B 18, 1441 (1885). — Borsche und Becker, B 37, 1848 (1904). — Siehe dagegen Beintzen, Z anal 21, 63 (1882).

³⁾ Lunds Vers-St 31, 207 (1884).

⁴⁾ Rec 1, 92 (1882).

⁵⁾ M 13, 279 (1892). — Young u. Caudwell, Soc Ind 26, 184 (1907). — Siehe S 188.

⁶⁾ Badel und Stohmann befürworten die Verwendung von Kupferoxyd-Asbest, Ch Ztg 27, 663 (1903).

⁷⁾ In einzelnen Fällen ist auch eine längere Spirale notwendig. Siehe z. B. van der Zande, Rec 8, 211 (1889). — Deninger, J pr (2), 50, 90 (1894).

⁸⁾ Melsens, Ann 60, 112 (1846). — Perrot, C r 48, 53 (1848). — Limpicht, Ann 108, 46 (1859). — Schroter, J pr (1) 70, 480 (1859). — Thudichum u. Hake, Jb 1876, 906. — Lietzenmayer u. Staub, B 11, 306 (1878). — Hempel, Z anal 17, 414 (1878). — Ritihausen, Z anal 18, 601 (1879). — Pilgner, Z anal 18, 301 (1879). — Ledue, C r 118, 71 (1891). — Neumann, M 13, 40 (1892).

⁹⁾ Lautemann, Ann 109, 301 (1859). — Groves, B 13, 1341 (1880). — Weyl, B 15, 1139 (1882). — V. Meyer u. Stadler, B 17, 1676 (1884). — Siehe dagegen Heydenreich, Z anal 45, 741 (1906).

4 Ein kleiner Pfropf aus Kupferoxyddrahtnetz, ein Kautschukstopfen mit Glasrohr zur Verbindung der Verbrennungsröhre mit dem Azotometer, eine glasierte Porzellanreischale, weißes Glanzpapier, ein Einfülltrichter

5 Kalilauge zur Füllung des Azotometers Dieselbe wird aus gleichen Gewichtsmengen Atzkali und Wasser dargestellt und muß für jede dritte Bestimmung erneuert werden. In den untersten Teil des Azotometers wird etwas Quecksilber gebracht (siehe die Figuren 119, 128 und 129)

Ausführung der Bestimmung

In das Rohr bringt man durch den mit gerade abgeschnittenem Halse versehenen Einfülltrichter — der Hals desselben habe gleiches Lumen wie das Verbrennungsröhr und wird mittels Kautschukschlauchs aufgesetzt — zuerst eine Schicht Natriumbicarbonat (oder Magnesit usw.) von 15 cm Länge, dann den Kupferdrahtnetzpfropfen, hierauf 10 cm grobes Kupferoxyd, 3 cm feines Oxyd, 30 cm feines Kupferoxyd, in welches die Substanz (0,1—0,5 g) gut eingemischt ist, wieder 5 cm feines feines Oxyd, 25 cm grobes Kupferoxyd und endlich die blanke Kupferspirale. Der Rest des Rohres bleibt frei. Man klopft nun oberhalb des Bicarbonates und des feinen Kupferoxyds einen Kanal und legt die Röhre so in den Ofen, daß die ganze Bicarbonatschicht sich außerhalb des Bereiches der Flammen befindet, das andere Ende des Rohres wird dann noch einige Zentimeter aus dem Ofen herausragen. Man verbindet mit dem Gattermannschen Azotometer, das mit Lauge gefüllt ist und dessen Kugel vollständig herabgesenkt wird. Der Verbrennungsofen steht etwas geneigt, um dem aus dem Bicarbonate und der Substanz entwickelten Wasser freien Ablauf zu gewahren. Das Glasrohr, welches zu dem Azotometer führt, darf nun ein geringes durch den Kautschukpfropfen hindurch in das Rohr hineinragen. Man öffnet den Quetschhahn und den Glashahn des Azotometers und entwickelt durch Bestreichen der Bicarbonatschicht mit einer Bunsenbrennerflamme einen langsamen Kohlendioxydstrom. Ist nahezu alle Luft aus dem Rohre vertrieben (wovon man sich unter Hochheben der Azotometerbirne an dem nahezu vollständigen Absorbirtwerden der aufsteigenden Gasblasen überzeugt), so erhitzt man die blanke Kupferspirale und füllt durch entsprechendes Heben das Absorptionsrohr völlig mit Lauge, verschließt den Glashahn und senkt zu Verminderung des Druckes wieder die Birne möglichst tief herab. Es wird sich nun beim weiteren Kohlendioxyddurchleiten noch ein wenig Luft unterhalb des Glashahnes ansammeln, die man durch Heben der Birne wieder aus dem Absorptionsrohre vertreibt, so lange, bis sich beim 5 Minuten lang dauernden Durchleiten eines lebhaften Kohlendioxydstromes nur mehr eine minimale Blasenmenge unabsorbirt ansetzt, die sich auch nicht mehr wahrnehmbar vermehrt. Nun wird die Birne so hoch gehoben, daß

nach dem Öffnen des Glashahnes der angesammelte Schaum und ein wenig Kalilauge in die vorgelegte, mit Wasser versehene Schale fließt und die Capillare ganz mit Flüssigkeit gefüllt ist. Der Glashahn wird wieder geschlossen, die Birne gesenkt und nun nach und nach das Verbrennungsrohr zum Gluhen gebracht, wobei man zuerst die Brenner neben dem Bicarbonat und nahe der Kupferspirale entzündet und mit dem Erhitzen von beiden Seiten allmählich an die Substanz heranrückt. Die Schnelligkeit des Kohlendioxidstromes wird so reguliert, daß sich stets gleichzeitig 2—3 Gasblasen im Absorptionsrohr befinden. Das Bicarbonat zu erhitzen, wird man jetzt nur mehr von Zeit zu Zeit oder auch gar nicht nötig haben. Beginnt die Substanz sich zu zersetzen, so entwickeln sich auch als-

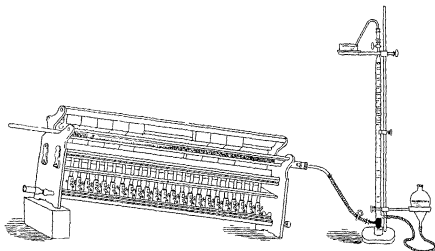


Fig 118

bald größere, nicht absorbierbare Gasblasen. Wenn das ganze Rohr rotglühend ist und das Volum des entwickelten Stickstoffs in der Absorptionsrohre nicht mehr zunimmt, vertreibt man durch 10 Minuten dauerndes Erhitzen der Bicarbonatschicht in lebhaftem Tempo den Rest des Stickstoffs aus dem Verbrennungsrohr, markiert den Stand des Meniscus durch ein aufgeklebtes Stückchen Papier oder einen Kiedestrich und probiert, ob das Gasvolum bei weiterem 5 Minuten langem Kohlendoxyddurchleiten noch weiter zunimmt. Ist dies nicht der Fall, so wird der Quetschhahn geschlossen, der Kautschukpfropfen rasch aus dem Verbrennungsrohr entfernt, und die Flammen werden verloscht.

Man laßt nun den Stickstoff, nachdem man die Flüssigkeit durch wiederholtes Heben und Senken der Birne durchgemischt hat, noch eine halbe Stunde mit der Kalilauge — bei derart gestellter Birne, daß in beiden Gefäßen das Flüssigkeitsniveau gleich hoch ist — in

Berührung und überleitet dann das Gas in der aus Fig 119 ersichtlichen Weise in ein mit reinem Wasser gefülltes Meßrohr. Letzteres wird hierauf derart eingespannt, daß das Wasser im Innern und außerhalb des Rohres gleich hoch steht. Wenn sich nach einer halben Stunde die Temperatur ausgeglichen hat, korrigiert man noch eventuell den Stand der Röhre, liest Temperatur, Barometerstand und Gasvolum ab und berechnet den Prozentgehalt der Substanz an Stickstoff nach der Gleichung

$$n = \frac{v (b - w) 0.12511}{s 760 (1 + 0.00367 t)}$$

wobei v das Gasvolum bei der Temperatur t und dem Barometerstande b , w die korrespondierende Tension des Wasserdampfes und s die abgewogene Substanzmenge bedeutet

Sehr vereinfacht wird die Rechnung durch Benutzung der S 190—191 gegebenen Tabellen

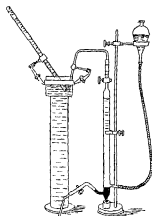


Fig 119

Bemerkungen zu der Methode von Dumas

„Es steht unzweifelhaft fest“ — sagt Dennstedt¹⁾ —, „daß bei sorgfältiger Ausführung unter Berücksichtigung der bekannten Fehlerquellen²⁾ der volumetrischen Stickstoffbestimmung keine andere an Zuverlässigkeit und fast absoluter Genauigkeit an die Seite gestellt werden kann, so daß sie für den wissenschaftlich arbeitenden Chemiker so heute wie in der nächsten Zukunft noch immer als Norm anzusehen sein wird.“

Die hauptsächliche Fehlerquelle liegt in der Unmöglichkeit, alle Luft aus dem feinpulverigen Kupferoxyd austreiben zu können, es fallen infolgedessen auch die Bestimmungen fast immer um ein Geringes (0.1—0.2% des N-Gehaltes) zu hoch aus.

Schwer verbrennliche und stark schwefelhaltige Substanzen werden mit einer Mischung von Kupferoxyd und Bleichromat oder bloß mit Bleichromat³⁾, Quecksilberoxyd oder arseniger Säure⁴⁾ verbrannt. Schwefelreiche Substanzen erfordern ein besonders langes Rohr und vorsichtiges Arbeiten⁵⁾. Auch sonst ist gelegentlich beides vonnöten⁶⁾.

¹⁾ Entwickl. d. Elem. Anal. S. 42.

²⁾ Kreusler, Landw. Vers.-Stat. **24**, 35 (1877).

³⁾ Schroter, Diss. Basel, 23, Ann. (1905) — Mohlau und Fritzsche, B. **26**, 1042 (1893).

⁴⁾ Strecker, Handw. d. Ch., 2. Aufl. **1**, 878.

⁵⁾ V. Meyer u. Stadler, B. **17**, 1576 (1884).

⁶⁾ Jacobson und Honigsberger, B. **36**, 4100 (1903).

Hat man viele Bestimmungen nacheinander zu machen, so wird man zweckmäßig nach Zulkowsky¹⁾ im offenen Rohre verbrennen und das Kohlendioxyd in einem separaten, mit dem Verbrennungsröhre verbundenen Röhrchen entwickeln. Die mit Kupferoxyd oder Bleichromat gemischte Substanz wird in ein 15 cm langes Schiffchen aus Kupferblech eingebracht und nach Beendigung der Stickstoffbestimmung das Kupferoxyd durch Glühen im Sauerstoffstrome regeneriert. Man wird alsdann zur Füllung der Röhre zweckmäßig ausschließlich grobkorniges Kupferoxyd verwenden, welches leichter luftfrei erhalten werden kann.

Über die Modifikation des Dumasschen Verfahrens nach Fritz Blau siehe M 13, 279 (1892) — Nach Johnson und Jenkins Z anal 21, 274 (1882) — Methode von Kreusler, Z anal 42, 443 (1885)

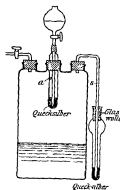


Fig 120

Was die Wahl des Kohlendioxydgenerators anbelangt, so hat das Natrium- (Kalium) Bicarbonat den großen Vorteil, seine halbgebundene Kohlensäure außerordentlich leicht abzugeben. Daß der Wassergehalt desselben ein Zerspringen der Röhren veranlassen könne, ist nicht zu befürchten.

Das Mangancarbonat, welches durch Braunfärbung das Fortschreiten der Zersetzung erkennen läßt und einen sehr regelmäßigen Kohlendioxydstrom entwickelt und der von vielen protegierte Magnesit²⁾ erfordern starkes Erhitzen, sind aber nicht hygroskopisch und stets stickstofffrei, während das gewöhnlich nach

dem Solvay-Verfahren erhaltene Natriumbicarbonat in dieser Beziehung zu prüfen ist.

Von verschiedenen Seiten³⁾ wird der Blausche Vorschlag, im Kohlendioxydstrome zu verbrennen, wieder aufgenommen. Young und Caudwell entwickeln hierzu das Kohlendioxyd in nebenstehend gezeichnetem Apparate, welcher dem Thieleschen Gasentwicklungsapparate⁴⁾ ähnelt (Fig 120).

Die nach Blau (S 184) dargestellte Kaliumcarbonatlosung (1,45 bis 1,5 sp Gew) wird in die Kugel des Scheidetrichters gebracht und der Hahn geöffnet, die Flüssigkeit steigt dann im Außenrohr auf und läuft aus der Öffnung a, um in die (1 1) verdünnte Schwefel-

¹⁾ B 13, 1096 (1880) — Vgl Ludwig, Mediz Jahrb 1880 und Groves, Soc 37, 509 (1880)

²⁾ Eisenhaltiger Magnesit kann, durch Kohlenoxydentwicklung, Fehler verursachen. Dupont, Freundler und Marquis Manuel de trav prat de chimie organique 2 Aufl Paris 1908 S 94

³⁾ Badel und Stohmann, Ch Ztg 27, 663 (1903) — Young und Caudwell, Ch Ind 26, 184 (1907)

⁴⁾ Ann 253, 242 (1899)

saure (ca 1 Liter) der Woulffschen Flasche von 2—3 Liter Inhalt hinabzutrauln. Durch Stellung des Hahnes laßt sich die Menge der herabfließenden Saure regulieren. Bei zu starker Gasentwicklung entweicht die Kohlensaure durch das Sicherheitsrohr *s*. Sind etwa 100 ccm der Carbonatlosung zugetropft, so ist alle Luft entfernt, und man erhält einen Strom von reinem Kohlendioxyd, und zwar fanden die Verfasser nicht einmal 0,1 ccm Luft in 5 Litern Kohlendioxyd. Es ist bei der Stickstoffbestimmung darauf zu achten, daß das Vakuum nicht so groß gemacht wird, daß Luft durch *s* eingesaugt wird.

Die Austreibung der Luft und das Füllen mit Kohlendioxyd werden beschleunigt, wenn man das Rohr wiederholt evakuiert, natürlich ist dieses Verfahren nur bei schwer flüchtigen Substanzen anwendbar ¹⁾

Um bei Verwendung eines kontinuierlich funktionierenden Kohlendioxydgenerators die Gaszufuhr einstellen zu können, geht man nach Leemann²⁾ folgendermaßen vor (Fig 121)

Man schaltet zwischen Verbrennungs- und Bicarbonatrohr einen Drieweghahn ein, von dem ein Arm einen kleinen Quecksilberabschluß hat. Die Arbeitsweise ist folgende: Bis die Luft verdrängt ist, leitet man Kohlendioxyd in der Richtung *a b*, dreht dann den Hahn um 90°, so daß *b* abgeschlossen ist und das Kohlendioxyd durch das Quecksilber in *c* entweichen kann. Nun wird die Verbrennung ausgeführt. Sobald keine Blasen mehr ins Azotometer entweichen, dreht man den Hahn wieder um 90° zurück und leitet das Kohlendioxyd zur vollständigen Verdrängung des Stickstoffs wieder in die Richtung *a b*. Dieser kleine Apparat gestattet ein sehr zuverlässiges Arbeiten, sowohl für leicht, als auch namentlich für schwer verbrennbare Substanzen.

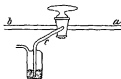


Fig 121

Zum Mischen der Substanz mit dem Kupferoxyd und beim Einbringen desselben in das Rohr darf weder eine Federfahne noch ein Haarpinsel Verwendung finden, weil diese stickstoffhaltigen Gegenstände durch Ablosung eines Federchens oder Haares zu Fehlbestimmungen Veranlassung geben können. Sehr geeignet sind dagegen für diese Zwecke gläserne Spatelchen und Pinsel aus Glasfaden.

Explosive Substanzen füllt Scholl³⁾ in ein Reagensrohrchen von 1 cm Länge und $\frac{1}{2}$ cm Weite, das dicht über der Substanz mit einem Paraffinpfropfen verschlossen wird, und bettet in pulverförmiges Kupferoxyd ein.

Das Verfahren für sehr flüchtige oder luftempfindliche

¹⁾ Anschütz und Romig, Ann 238 331 Ann (1886) — Anschütz, Ann 350, 211 Ann (1908)

²⁾ Ch Ztg 32, 496 (1908)

³⁾ Ann 338, 32 (1904)

Gewicht g eines Kubikzentimeters Stickstoff in Milligrammen ¹⁾

Der Stickstoffgehalt einer Substanz in Prozenten berechnet sich nach der Gleichung

$$N = \frac{100 \cdot v \cdot g}{S}$$

T	710	712	714	716	718	720	722	724	726	728	730	732	734	736	738	740	742	744	746	748
10 ⁰	1115	1115	1117	1119	1121	1124	1127	1130	1133	1136	1140	1143	1146	1149	1152	1156	1159	1162	1165	1168
11	1076	1108	1139	1171	1203	1235	1266	1298	1330	1362	1393	1424	1456	1488	1519	1551	1583	1615	1646	1677
12	1037	1069	1100	1132	1164	1195	1226	1258	1290	1321	1353	1384	1416	1447	1479	1510	1542	1573	1605	1636
13	999	1030	1061	1093	1124	1156	1187	1219	1250	1281	1313	1344	1376	1407	1438	1470	1501	1533	1564	1596
14	960	991	1023	1054	1085	1117	1148	1179	1211	1242	1273	1305	1336	1367	1399	1430	1461	1492	1524	1555
15	922	953	984	1016	1047	1078	1109	1140	1172	1203	1234	1265	1297	1328	1359	1390	1421	1453	1484	1515
16	884	915	946	977	1009	1040	1071	1102	1133	1164	1195	1226	1257	1288	1319	1350	1381	1412	1443	1475
17	847	878	909	940	971	1002	1033	1064	1094	1125	1156	1187	1218	1249	1280	1311	1342	1373	1404	1435
18	809	840	871	902	933	964	995	1026	1056	1087	1118	1149	1180	1211	1242	1272	1303	1334	1365	1396
19	772	803	834	864	895	926	957	988	1018	1049	1080	1111	1141	1172	1203	1234	1265	1296	1326	1357
20	735	766	797	827	858	889	919	950	981	1011	1042	1073	1103	1134	1165	1195	1226	1257	1287	1318
21	699	729	760	790	821	852	882	913	943	974	1004	1035	1066	1096	1127	1157	1188	1218	1249	1280
22	662	693	723	754	784	815	845	875	906	937	967	998	1028	1058	1089	1119	1150	1180	1211	1241
23	626	657	687	717	748	778	808	839	869	900	930	960	991	1021	1051	1082	1112	1142	1173	1203
24	590	621	651	681	712	742	772	802	833	863	893	923	954	984	1014	1044	1075	1105	1135	1165
25	555	585	615	645	676	706	736	766	796	826	856	887	917	947	977	1007	1037	1068	1098	1128

T	750	752	754	756	758	760	762	764	766	768	770	772	774	776	778	780	782	784	786	788
10 ⁹	1751	1752	1814	1846	1878	1909	1941	1973	2005	2036	2068	2100	2132	2163	2195	2227	2259	2290	2322	2354
11	1709	1741	1772	1804	1836	1868	1899	1931	1963	1995	2025	2057	2089	2121	2152	2184	2216	2248	2279	2311
12	1668	1699	1731	1763	1794	1826	1857	1889	1920	1952	1983	2015	2046	2078	2109	2141	2172	2204	2236	2267
13	1627	1658	1690	1721	1753	1784	1816	1847	1878	1910	1941	1973	2004	2036	2067	2098	2130	2161	2193	2224
14	1586	1618	1649	1680	1712	1743	1774	1806	1837	1868	1900	1931	1962	1994	2025	2056	2087	2119	2150	2181
15	1546	1577	1609	1640	1671	1702	1733	1765	1796	1827	1858	1889	1921	1952	1983	2014	2045	2077	2108	2139
16	1506	1537	1568	1599	1630	1661	1692	1723	1754	1785	1817	1848	1879	1910	1941	1972	2003	2034	2065	2096
17	1466	1497	1528	1559	1590	1621	1652	1683	1714	1745	1776	1807	1838	1869	1900	1931	1962	1993	2024	2055
18	1427	1458	1489	1520	1550	1581	1612	1643	1674	1705	1736	1767	1798	1828	1859	1890	1921	1952	1983	2014
19	1388	1418	1449	1480	1511	1542	1572	1603	1634	1665	1695	1726	1757	1788	1819	1849	1880	1911	1942	1972
20	1349	1379	1410	1441	1471	1502	1533	1563	1594	1625	1655	1686	1717	1747	1778	1809	1839	1870	1901	1932
21	1310	1341	1371	1402	1432	1463	1494	1524	1555	1585	1616	1646	1677	1707	1738	1769	1799	1830	1860	1891
22	1272	1302	1333	1363	1394	1424	1459	1489	1519	1546	1576	1607	1637	1668	1698	1729	1759	1790	1820	1851
23	1234	1264	1294	1325	1355	1385	1416	1446	1476	1507	1537	1568	1598	1628	1659	1689	1719	1750	1780	1810
24	1196	1226	1256	1286	1317	1347	1377	1407	1438	1468	1498	1528	1559	1589	1619	1650	1680	1710	1740	1771
25	1158	1188	1218	1248	1279	1309	1339	1369	1399	1429	1460	1490	1520	1550	1580	1610	1641	1671	1701	1731

¹⁾ Berechnet unter Zugrundelegung des von Rayleigh und Ramsay ermittelten Gewichtes von einem Kubikzentimeter teuchten Stickstoffs gleich 0.0012511 g bei 0° und 760 mm Druck

Substanzen von Lobry de Bruyn¹⁾ ist aus der Fig 122 verstandlich. Es ist analog für die Elementaranalyse brauchbar.

Stickstoffbestimmung im Diazoacetone R. Greulich, Diss. 1905 S. 21

Methylische Ketoxime liefern nach der Dumasschen Methode zu hohe Werte,²⁾ auch sonst ist in einigen seltenen Fällen dieses Verfahren unzureichend.^{3) 4)}

Für solche Fälle wird die Methode von Kjeldahl empfohlen.⁵⁾



Fig. 122

B. Gleichzeitige Bestimmung von Stickstoff und Wasserstoff.

Gehrenbeck⁶⁾ hat zu diesem Zwecke die Dumassche Stickstoffbestimmungsmethode folgendermaßen umgestaltet.

Man benutzt ein beiderseits offenes Rohr, wie auch sonst zur Stickstoffbestimmung beschickt. Auf die sorgfältige Trocknung des Kupferoxyds ist besondere Sorgfalt zu verwenden. Hinten ist das Rohr mit einem Stopfen verschlossen, der einen Zweifelhahn trägt. Der eine Schenkel desselben ist mit einem Luft- und Sauerstoffsystem, wie es zur Elementaranalyse dient, der andere mit dem Kohlendioxydentwicklungsapparate von Young und Caudwell verbunden, zwischen dem Gasentwicklungsapparate und dem Verbrennungsrohre werden noch zwei mit konzentrierter Schwefelsäure beschnittene Waschflaschen eingeschaltet. Am anderen Ende des Verbrennungsrohres befindet sich zuerst ein gewogenes, dann ein ungewogenes Chlorkalziumrohrchen, und daran angeschlossen der mit Kahlauge gefüllte Schiffssche Stickstoffsammler.

Zur Ausführung der Analyse wird der Apparat mit Kohlendioxyd gefüllt, wozu ca. 1 Stunde notwendig ist. Sodann wird die Stickstoffbestimmung in üblicher Weise ausgeführt, und nach deren Beendigung Stickstoffsammler und Kohlensäureentwickler abgenommen,

¹⁾ Rec. 11, 25 (1892). — Siehe auch Anschütz, Ann. 359, 208 Ann., 211 Ann. (1908) und ferner S. 232 dieses Buches.

²⁾ Nef, Ann. 810, 330 (1900). — Scholl, Ann. 338, 17 (1904).

³⁾ Guareschi und Grande, C. 1898, II 61. — Wyndham, Dunstan und Cari, Ch. Ztg. 20, 219 (1896). — Jacobson und Honigsberger, B. 36, 4100 (1893).

⁴⁾ Flamand und Prager, B. 35, 500 (1905).

⁵⁾ B. 22, 1694 (1889). — Kehrman und Messinger, B. 24, 2172 (1901). — Young u. Caudwell, Chem. Ind. 26, 184 (1907). — Dunstan und Cleaverley, Soc. 91, 1621 (1907).

und die Verbrennung im Sauerstoffstrome zu Ende geföhrt. Schließlich laßt man im Luftstrome eikalten. Statt Kupferoxyd wird natürlich im Bedarfsfalle mit gleich gutem Erfolge Bleichromat verwendet.

Die gleichzeitige Bestimmung von Stickstoff und Wasserstoff, die nicht viel mehr Zeit verlangt, als die Stickstoffbestimmung allein, wird in neuerer Zeit von verschiedenen Seiten warmstens empfohlen.

Die Zahlen für Wasserstoff fallen gewöhnlich etwas zu niedrig aus.

C Methode von Varentrapp und Will ¹⁾

Beim Schmelzen stickstoffhaltiger organischer Substanzen mit Alkali wird Wasserstoff frei, welcher zur Bildung von Ammoniak Veranlassung gibt ²⁾.

Diese Reaktion laßt sich für eine große Reihe von Substanzen zu einer quantitativen gestalten, wenn man folgendermaßen vorgeht.

In das untere Ende einer 60 cm langen, hinten zugeschmolzenen Rohre werden 0,3 g reinen Zuckers gebracht und durch Schütteln mit zirka der 20fachen Menge Natronkalkpulver gemengt. Darauf wird eine 12 cm lange Schicht gekornten Natronkalks gegeben, es folgt dann eine 3 cm lange Schicht von gepulvertem Natronkalk, hierauf die Mischung der Substanz (ca 0,2 g) mit 0,3 g Zucker und gepulvertem Natronkalk. Nunmehr wird die Rohre bis auf 5 cm mit Natronkalk in Körnern gefüllt, ein Asbestpfropf eingelegt und mit einem durchbohrten Kork verschlossen, durch dessen Öffnung entweder die Will-Varentrappsche Birne (Fig 123) oder besser der bekannte Apparat von Peligot (Fig 124) oder der S 196 abgebildete von Barenfanger mit der Rohre verbunden wird. Der Absorptionsapparat wird mit etwa der doppelten Menge verdünnter



Fig 123

¹⁾ Ann 39, 257 (1841), vgl Wohler, Bezel Jahresb 1842, 159 — Berzelius u Plantamour, C 1841, 528 — Peligot, C r 24, 552 (1847) — Bouis, Jb 1860, 628 — Stiecker, Ann 118, 161 (1861) — Knop, C 1861, 44 — Berthelot, Bull 4, 480 (1862) — Petersen, Z f Biol 7, 166 (1871) — Salkowsky, B 6, 536 (1873) — Krenslor, Z anal 12, 354 (1873) — Seegen u Nowak, Z anal 13, 460 (1874) — Bobbarie, C r 80, 960 (1875) — Thibault, C 1875, 553 — Makris, Ann 184, 371 (1876) — Fauley, C 1876, 552 — Liebermann, Ann 181, 103 (1876) — Rathke, B 12, 781 (1879) — Gassend u Quantin, B 13, 2241 (1880) — Kießler, Pharm Journ Trans (3) 3, 328 (1880) — Gujard, Z anal 21, 534 (1882) — Wagner, B 16, 3074 (1883) — Goldberg, B 16, 2546 (1883) — Loges, Ch Ztg 8, 1741 (1884) — Ramsay, Ch News 48, 301 (1884) — Stutzer u Reitmayr, Ch Ztg 9 1012 (1885) — Arnold, Rep anal Ch II 33, 1041 (1885) — B 18, 806 (1885) — Atwater, Am 9, 311 (1887), 10, 113 (1888) — Houzeau, C r 100, 1445 (1890) — Boye, B 24, R 920 (1891) — Corradi, Giorn Farm Chim 54, 289 (1905) — Siehe auch S 418.

²⁾ Faraday, Pogg 3, 455 (1825) — Über die Theorie dieses Vorganges Quantin, Bull (2) 50, 198 (1888).

Salzsaure gefüllt, die zur Absättigung des entweichenden Ammoniaks notwendig wäre. Zunächst wird nun die vordere Schicht des reinen Natronkalks zum Dunkelrotgluhen erhitzt, sodann die Schicht Natronkalk zwischen der Substanz und der am Ende befindlichen Zuckernatronkalkmischung, dann die Substanz, und zwar so, daß ein kontinuierlicher langsamer Gasstrom erhalten wird. Sobald die Entwicklung aufhört, wird die Zuckernatronkalkmischung erhitzt, um durch die daraus entwickelten Gase den Rest des Ammoniaks aus der Rohre zu vertreiben. Die angewandte Menge von 0,3 g Zucker genügt, um 15 Minuten lang eine kontinuierliche Gasentwicklung, die man beliebig regulieren kann, zu erhalten.

Die ganze Bestimmung soll nicht länger als eine halbe Stunde dauern. Das entwickelte Ammoniak (außerdem entstehen auch organische Basen, die ebenfalls als NH_3 bestimmt werden) wird ent-

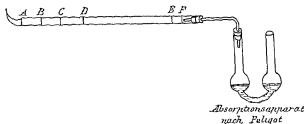


Fig. 124

weder in üblicher Weise titriert oder als Platindoppelsalz gefällt und der Stickstoffgehalt der Substanz nach dem Gluhen aus der gefundenen Platinmenge berechnet. Letzteres Verfahren ist umständlicher, aber etwas genauer als das titrimetrische.

Über das ähnliche Verfahren von Grouven D. R. P. 17002 (1882) B 15, 546 (1882) — B 16, 1111 (1883) — B 17, R 239 (1884) — Ch. Ztg. 8, 432 (1884).

Die Methode von Varrentrapp und Will ist für so ziemlich alle Körper anwendbar, welche keinen an Sauerstoff gebundenen (namentlich Nitro-) Stickstoff enthalten. „Wenn trotzdem heute die Methode nur noch ganz beschränkte Anwendung selbst in den wissenschaftlichen Laboratorien findet, so hat das einmal darin seinen Grund, daß die Mängel der Dumasschen Methode, die einstmal Will und Varrentrapp zur Ausarbeitung der ihrigen veranlaßten, jetzt ganz beseitigt sind, und feiner darin, daß man neue Methoden ausbildete, die in noch einfacherer und bequemerer und fast ebenso sicherer Weise die Abspaltung des Stickstoffs in Gestalt von Ammoniak und dessen Aufsammlung und Bestimmung gestatten. Das Bessere ist der Feind des Guten“¹⁾

¹⁾ Dennstedt, Entwicklung, S. 50

D Methode von Kjeldahl.¹⁾

Das Prinzip dieses Verfahrens ist, die stickstoffhaltige Substanz mit einer reichlichen Menge konzentrierter Schwefelsäure zu erhitzen und die so erhaltene Lösung mit Zusatz zu versehen, welche entweder als Sauerstoffüberträger wirken oder die Siedetemperatur der Schwefelsäure erhöhen. Der Stickstoff wird unter diesen Umständen in Form von schwefelsaurem Ammonium abgegeben, das nach beendeter Oxydation und Übersättigung mit Natron abdestilliert und titriert wird. Von den zahlreichen für die Ausführung dieser Methode angegebenen Modifikationen²⁾ sei diejenige von Dyer³⁾ als die praktischste reproduziert.

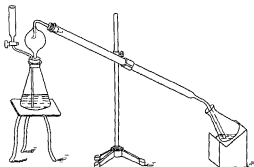


Fig. 125

Die Substanz (0,5—5 g) wird in einem Rundkolben aus schwer schmelzbarem Glase mit langem Halse von 200—300 ccm Inhalt mit 20 ccm konzentrierter Schwefelsäure übergossen. Der Kolben wird durch eine hohle Glaskugel mit zugeschmolzener ausgezogener Spritze locker verschlossen. Man erhitzt den schief auf ein Drahtnetz gestellten Kolben, in den man noch einen Tropfen Quecksilber gebracht hat, zuerst, bis die erste lebhafteste Reaktion vorbei ist, nur schwach. Dann wird die Hitze sukzessive bis zum lebhaften Sieden gesteigert.

¹⁾ Z anal 22, 366 (1883) — Jb 1888, 2611

²⁾ Namentlich Hefiler, Hollrung und Morgen, Z anal 28, 553 (1884) — Czeczotka, M 6, 63 (1885) — Wilfarth, Ch Ztg 9, 286, 502 (1885) — Arnold, Arch 224, 75 (1886) — Asbóth, C 1886 161 — Jodlbauer, C 1886, 433 — Ullach, C 1886, 375, 1887, 289 — Dufert, Landw Vers St 34, 311 (1887) — Gunning, Z anal 28, 188 (1889) — Forster u Scovell, Z anal 28, 625 (1889) — Reitmayr u Stutzer, Z anal 28, 625 (1889) — Arnold u Wedemeyer, Z anal 31 625 (1892) — Keating u Stook, Z anal 32, 238 (1893) — Kruger, B 27, 609, 1033 (1894) — Denigès, Ph C H 87, 9 (1896) — Dufert, Z anal 35, 216 (1896) — Kellner, Landw Vers-Stat 57, 297 (1903) — Flamand u Prager, B 38, 559 (1905) — Sørensen u Andersen, Ztschr physiol 44, 429 (1905)

³⁾ Dyer, Soc 67, 811 (1896)

und innerhalb einer Viertelstunde 10 g trockenes Kaliumsulfat¹⁾ eingetragen und weiter gekocht, bis zu zwei Stunden lang. Dann pflegt der Kolbeninhalt klar und farblos geworden zu sein. Man spült

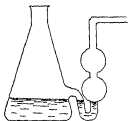


Fig. 126

hierauf die erkaltete Flüssigkeit mit 100 ccm Wasser in ein geräumiges Kolbchen aus resistantem Glase, das mit einem geeigneten Destillationsaufsätze und einer Glasröhre (ohne Wasserkühlung) verbunden ist. Vor Beginn der Destillation bringt man 3–4 g Zinkstaub (zur Verhinderung des Stoßens und zur Zersetzung der Quecksilberaminverbindungen) und schließlich eine genügende Menge festes Atzkalk (rasch!) in das Kolbchen oder läßt bequemer konzentrierte Lauge aus einem Scheidetrichter zufließen (Fig. 125) und fangt das übergelende Ammoniak in titrierter Schwefelsäure auf. Der Inhalt des Destillationskolbens wird zur Hälfte abdestilliert, als Indikator Methylorange verwendet.

Ein praktisches Vorlegekolbchen (Fig. 126) beschreibt Barenfanger Z. ang. 20, 1982 (1907). Zu beziehen von Paul Altmann, Berlin NW 6, Luisenstraße 47.

Bemerkungen zur Kjeldahlschen Methode

Dieses in der Ausführung sehr bequeme Verfahren ist leider für eine große Anzahl von stickstoffhaltigen Substanzen, nicht nur für Nitroderivate, sondern auch für Körper mit stickstoffhaltigen Ringen (Pyridinderivate usw.) nicht ohne weiteres verwendbar. Es hat daher auch nicht an Versuchen gefehlt, durch verschiedene Zusätze (Phenol, Salicylsäure, Zucker usw.) und durch Änderungen in der Wahl des sauerstoffübertragenden Mediums (Kaliumpermanganat, Kupfersulfat, Phosphorsäureanhydrid, Dinatriumphosphat, Magnesia, Platinchlorid, Mangandioxyd usw.) seinen Anwendungsbereich zu vergrößern. Für die Zwecke der technischen Chemie ist dies wohl auch ausreichend gelungen, während man im wissenschaftlichen Laboratorium in den meisten Fällen²⁾ entweder die Dumas'sche Methode oder eines der Verfahren zur Gruppenbestimmung³⁾ anwenden wird.

„Nur für eine Art von Substanzen wird auch der wissenschaftlich arbeitende Chemiker sich der Kjeldahlschen Methode mit Vorteil und Vergnügen bedienen, nämlich da, wo bei relativ niedrigem Stickstoff- und hohem Kohlenstoffgehalt eine große Menge organischer

¹⁾ Während das zugesetzte Quecksilber katalytisch wirkt, verursacht das Kaliumsulfat nur eine Siedepunkterhöhung. Siehe Bredig und Brown, Z. phys. 46, 502 (1904).

²⁾ Siehe Anm. 5, S. 192.

³⁾ Siehe den dritten Teil dieses Buches.

Substanz bewalgt werden muß. Gewöhnlich wird dann die Anwendung sowohl der Varrentrapp-Willischen wie der Dumas'schen Methode noch dadurch wesentlich erschwert, daß sich diese Substanzen nur schwer zerkleinern und sich, sei es mit dem Natronkalk, sei es mit dem Kupferoxyd, nicht innig genug mischen lassen, die Natronkalkmethode versagt dann vollständig, die Dumas'sche zwingt, um nicht stickstoffhaltige Kohle zurückzubehalten, zur Anwendung von Sauerstoff. Zu dieser Art von Verbindungen gehören insonderheit die Eiweißstoffe, und da die Untersuchung dieser für die nächste Zukunft das vornehmste Ziel der organischen Chemie sein wird, so kann auch den rein wissenschaftlich arbeitenden Chemikern nicht dringend genug empfohlen werden, sich mit der Kjeldahl'schen Methode innigst vertraut zu machen“ (Dennstedt).

Selbstverständlich hat man alle benutzten Reagenzien auf einen eventuellen Stickstoffgehalt, am einfachsten durch eine blinde Probe, zu prüfen, eventuell dieselben zu reinigen.

Erweiternd wirkt in dieser Beziehung der Vorschlag von Meldola und Moritz²⁾, der Schwefelsäure zur Befreiung von Stickstoff-Kaliumnitrit zuzusetzen.

E. Stickstoffbestimmung ev. unter gleichzeitiger Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff, Halogen, Schwefel und Asche (Mineralbestandteilen) nach Dennstedt.³⁾

Da in ähnlicher Weise wie bei der Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff mit Kupferoxyd, auch bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas, eine Erhitzung gewöhnlich weit über das Maß des Notwendigen vorgenommen wird, hat M. Dennstedt sein Verbrennungsgestell auch diesem Zwecke mit Erfolg angepaßt. Man kommt dabei mit vier Brennern sehr wohl aus, so daß wesentlich an Gas gespart wird und die Verbrennungsrohren geschont werden. Auch das schon früher (S. 172) beschriebene tragbare Stativ, aus diesem Grunde Universalstativ genannt, ist für die Stickstoffbestimmung eingerichtet (Fig. 127).

Als neu hinzugekommene Verbesserungen sind außerdem hervorzuheben: für die Aufnahme der Substanz ein in besonderer Weise gefaltetes und leicht selbst herzustellendes Schiffehen aus Kupferblech, worin die abgewogene Substanz mit feinem Kupferoxyd gemischt wird. Das Zuleitungsrohr des Azotometers (Fig. 128) ist in besonderer Weise geknickt, so daß durch einen Tropfen Quecksilber ein ziemlich sicherer Schutz gegen das Zurücksteigen der Kallauge in das Verbrennungsrohr gegeben ist, dasselbe wird erreicht

¹⁾ Entw. d. Elem.-An., S. 58. — Siehe Plimmer, Soc. 98, 1502 (1908).

²⁾ Chem. Ind. 7, 63 (1888).

³⁾ Nach frdl. Privatmitteilung. — Siehe auch B. 41, 2776 (1908).

(Fig 129), wenn man das Capillarrohr am unteren Ende in eine Glasspitze auslaufen läßt außerdem wird auf jeden Fall noch zwischen Verbrennungsrohr und Azotometer ein einfaches Rückschlagventil besonderer Form eingeschaltet

Das ebenfalls 86 cm lange Verbrennungsrohr wird wie folgt gefüllt

Die ersten 8 cm bleiben leer, dann kommt eine 10 cm lange Rolle von Kupferdrahtnetz Das nun in einer Länge von 28 cm folgende grobe Kupferoxyd wird beiderseits von je einem 3 cm langen Pfropf aus oxydiertem Kupferdrahtnetz festgehalten Laßt man auf

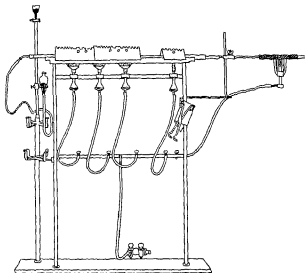


Fig 127

der anderen Seite des Rohres ebenfalls 6 cm frei und gibt danach eine 10 cm lange Rolle von oxydiertem Kupferdrahtnetz, so bleibt für die Substanz ein Raum von 18 cm Für die Erhitzung des vorderen Rohrendes (50 cm) genügen drei Teclu- oder gute Bunsenbrenner mit Spalt, da ein solcher Brenner frei brennend eine Flamme von 8 cm gibt, die sich unter der Rinne auf mindestens 10 cm aus dehnt Die Vergasung und schließlich die Verbrennung geschieht mit einem vierten Brenner, dem zum Schlusse die vorderen Brenner zu Hilfe kommen

Das zur Verdrängung der Luft und später des Stickstoffs notwendige Kohlendioxyd wird aus groben Stücken Natriumbicarbonat in einem angehängten Rohre von schwer schmelzbarem Glase mit Hilfe einer kleinen Flamme entwickelt und die erhitzte Stelle des Rohres

durch ein verschiebbares Stück Drahtnetz geschützt. Die ganze Anordnung ist aus der Fig. 127 ersichtlich.

In sehr seltenen Fällen kann es wichtig sein, die Bestimmung des Stickstoffs mit der des Kohlenstoffs und Wasserstoffs und wenn erforderlich auch mit der des Schwefels und der Halogene zu verbinden.

Das ist sehr wohl möglich, wenn auch das Verfahren dadurch etwas schwerfällig wird und eine größere Geschicklichkeit und dauernde Anwesenheit des Experimentators erfordert.

Man benutzt als Sauerstoffquelle Kaliumpermanganat, das in einem ähnlichen Rohre wie das Kohlendioxyd aus dem Bicarbonat bei der Stickstoffbestimmung entwickelt wird, und einen Gummisack als Gasometer. Man wendet die doppelte Sauerstoffzuleitung an und entfernt die Luft durch einen starken Sauerstoffstrom.

Der entwickelte Stickstoff wird mit dem überschüssigen Sauerstoff nicht in einem Azotometer, sondern in einem Erlenmeyerkolben

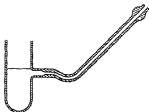


Fig. 128

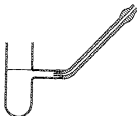


Fig. 129

von etwa 1 Liter Inhalt aufgefangen, der mit doppelt durchbohrtem Gummistopfen versehen ist. Ein bis zum Boden reichendes Knierohr trägt einen Gummischlauch mit Niveaueugel, durch ein T-Rohr ist die Verbindung mit dem Verbrennungsrohre und der Luftpumpe vermittelt, aus der zweiten Öffnung kann man das angesammelte Gas austreten lassen (Fig. 130).

Da 2–3 Liter Sauerstoff zu absorbieren sind, so kann weder Pyrogallussäure noch ammoniakalische oder Pyridin-Kupferchlorurlosung verwendet werden. Man ersetzt daher die alkalische Lösung durch eine Lösung von Kupferchlorid in Salzsäure, in die man Kupferdrahtnetzrollen stellt.

Für die erste Füllung nimmt man am einfachsten Kupfersulfat mit viel Salzsäure und erwärmt unter Kupferzusatz. Die Flüssigkeit bleibt brauchbar, solange noch Kupfer vorhanden ist, wenn man nur ab und zu einen Teil der Flüssigkeit durch Salzsäure ersetzt.

Der von den Bleisuperoxydschiffchen in Form von Bleinitrat zurückgehaltene Stickstoff wird aus dem mit 33proz. Alkohol extrahierten und gewogenen Bleinitrat bestimmt.

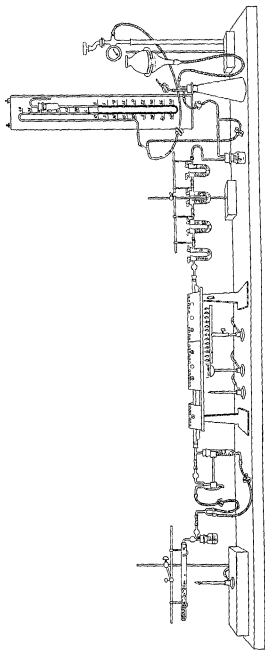


Fig. 130

Die Bestimmung von Schwefel, Halogen und Asche läßt sich auch in diesem Falle in der schon beschriebenen Weise mit der Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung verbinden

F. Analyse von Salpetersäureestern.¹⁾

Bei der Zerlegung von Salpetersäureestern ist die Salpetersäure als solche nicht zu fassen, da die organische Komponente mehr oder weniger stark reduzierend auf die Säure wirkt, die Reduktion kann bis zu elementarem Stickstoff und selbst bis zu Ammoniak führen.²⁾

Kocht man aber z. B. Nitrocellulose mit Natronlauge bei Gegenwart von überschüssigem Wasserstoffperoxyd,³⁾ so resultiert ausschließlich Nitrat und Nitrit, zugleich wird die Cellulose durch Hydrolyse vollkommen in lösliche Form übergeführt.

Beim Ansäuern der alkalischen, überschüssiges Wasserstoffperoxyd enthaltenden Lösung wird sodann die salpetrige Säure quantitativ zu Salpetersäure oxydiert,⁴⁾ so

¹⁾ Siehe auch Wohl und Poppenberg, B 36, 676 (1903) — Débourdeaux, Bull (3) 81, 1, 3 (1904)

²⁾ Haussermann, B 38, 1024 (1906)

³⁾ Busch, Z anal 19, 1329 (1906) — Busch und Schneider, Zeitsch f d ges Schieß- und Sprengstoffwesen 1, 232 (1906) — Utz, Z anal 47, 142 (1908)

⁴⁾ Busch, B 39, 1401 (1906)

daß man auf diese Weise den Gesamtstickstoff in Form von Salpetersäure erhält, die nunmehr mittels „Nitron“¹⁾ gefällt und zur Wägung gebracht werden kann.

Die Ausführung der Analyse gestaltet sich folgendermaßen:

Ca 0,2 g Nitrocellulose werden in einem nicht zu weiten Erlenmeyerkolben von 150 ccm Inhalt mit 5 ccm 30proz Natronlauge und 10 ccm 3proz Lösung von Wasserstoffperoxyd (reines Mercksches Präparat) zunächst einige Minuten auf dem Wasserbade erwärmt, bis die erste Schaumbildung vorüber ist, und dann auf freier Flamme gekocht, wobei meist innerhalb weniger Minuten Lösung erfolgt. Man fügt alsdann noch 40 ccm Wasser und 10 ccm Peroxydlosung hinzu und läßt in die auf 50° erwärmte Flüssigkeit mittels einer Pipette 40 ccm 5proz Schwefelsäure am Boden des Gefäßes einlaufen. Nachdem die Flüssigkeit nunmehr bis ca 80° erwärmt wurde, wird sie mit 12 ccm

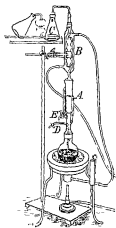


Fig. 131

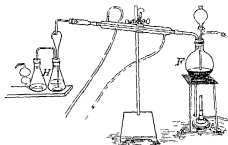


Fig. 132

Nitronacetatlosung versetzt, man läßt einkalten und stellt das Gefäß darauf 1½–2 Stunden an einen kühlen Ort, am besten in Eiswasser. Das Nitrat wird abgesaugt, mit dem Filtrate nachgespült und schließlich mit 10 ccm Eiswasser in 3–4 Portionen nachgewaschen. Durch ¾stündiges Trocknen bei 110° erreicht man Gewichtskonstanz.

Einen anderen Weg, den der vollständigen Reduktion des Stickstoffs zu Ammoniak, schlagen Silberrad, Philips und Merriman²⁾ ein. Zur Bestimmung von Nitroglycerin, Cordit usw. gehen sie folgendermaßen vor:

Fig. 131 zeigt den Apparat für die Extraktion und Verseifung des Nitroglycerins und Fig. 132 denjenigen, welcher zur Reduktion des Produkts zu Ammoniak dient. Es ist zu bemerken, daß der Extraktions- und Verseifungsapparat durchaus mit Glasschliffen und mit einem gut wirkenden Kühler ausgestattet sein müssen. Diese Vor-

¹⁾ S. 793

²⁾ Z. ang. 19, 1603 (1906)

sichtsmaßregeln sind notwendig, um Verluste an Nitroglycerin, das mit den Atherdampfen ziemlich leicht flüchtig ist, zu vermeiden

Die direkte Bestimmung des Nitroglycerins im Cordit geschieht in der folgenden Weise

Eine abgewogene Menge des pulverisierten Cordits, genügend, um etwa 2 g Nitroglycerin zu liefern, wird in einer Extraktionshülse in den Soxhletapparat A, welcher wie aus der Figur ersichtlich ist, aufgestellt wird, eingefüllt, 80 ccm absoluten Athers werden in den Kolben gegossen und die Extraktion in gewöhnlicher Weise ausgeführt. Nachdem die Extraktion des Cordits vollzogen ist, wird die Extraktionshülse, welche die zurückgebliebene Nitrocellulose enthält, mit etwas frisch destilliertem Ather nachgewaschen und aus dem Extraktionsapparate entfernt. Die Absorptionskolben C, welche 10 ccm $\frac{n}{10}$ -Saure enthalten, werden nun angesetzt und ein Überschuß von Natriumalkoholat (etwa 50 ccm einer Lösung, durch Lösen von 5 g Natrium in 100 ccm absolutem Alkohol bereitet) langsam durch das Seitenrohr D hinzugegeben. Die Reaktion geht rasch vor sich und wird durch 6stündiges Erwärmen auf dem Wasserbade vollendet, ihren Verlauf kann man durch zeitweises Nehmen von kleineren Proben mittels des Hahnes E verfolgen, die mittels Diphenylamin und Schwefelsäure auf Nitroglycerin geprüft werden.

Der Ather wird alsdann in den Teil A des Soxhletapparates destilliert und durch den Hahn E abgelassen. Der Rückstand wird zunächst in Wasser aufgenommen und auf 250 ccm verdünnt, wobei auch die wasserigen und atherischen Waschflüssigkeiten zur Lösung zugesetzt werden. 50 ccm der Lösung werden in den Kolben F des Reduktionsapparates eingefüllt und hierzu ein Gemisch von 50 g Zinkeisen (2 T Zink und 1 T Eisen) und 50 ccm 40proz. Natronlauge hinzugefügt. Das Ammoniak wird alsdann in einem langsamen Luftstrom abdestilliert und durch die im Absorptionskolben H enthaltene Absorptionssäure (etwa 75 ccm $\frac{n}{10}$ Saure) absorbiert. Der Überschuß der Saure wird dann durch Rücktitration bestimmt.

1 ccm $\frac{n}{10}$ -Saure entspricht 0.00757 g Nitroglycerin

Dritter Abschnitt

Bestimmung der Halogene.

(Cl = 35.45, Br = 80.0, J = 126.9)

1. Qualitativer Nachweis von Chlor, Brom und Jod**A. Methode von Beilstein ¹⁾**

Dieses Verfahren²⁾ gründet sich auf die bekannte Berzelius'sche Reaktion des Nachweises der Halogene in Mineralsubstanzen mittels Kupferoxyd und Phosphorsalz. Für organische Substanzen ist aber das Phosphorsalz ein unnötiger und störender Zusatz.

Man bringt in das Ohr eines Platindrahtes etwas pulveriges Kupferoxyd, das nach kurzem Durchglühen festhaftet. Nun taucht man dieses Kupferoxyd in die Substanz oder streut (bei festen Körpern) etwas davon auf das Kupferoxyd und bringt das Ohr in die mäßig starke, entleuchtete Flamme eines Bunsenbrenners, zuerst in die innere, dann in die äußere Zone, nahe am unteren Rande derselben.

Zunächst verbrennt der Kohlenstoff, und es tritt ein Leuchten der Flamme, gleich darauf aber die charakteristische Grün- bzw. Blaufärbung ein. Bei der außerordentlichen Empfindlichkeit der Reaktion genügen die geringsten Mengen von Substanz, um die Halogene mit Sicherheit darin nachweisen zu lassen, und an der kürzeren oder längeren Dauer der Flammenfärbung hat man einen ungefähren Maßstab für die Menge des vorhandenen Halogens.

Vor jedem Versuche muß man sich von der Reinheit des angewendeten Kupferoxyds überzeugen. Ist dasselbe nämlich mehrfach benutzt worden, so bilden sich schwer flüchtige Oxychloride usw., und das Kupferoxyd gibt sodann schon beim bloßen Befeuchten mit Wasser jedesmal eine Flammenfärbung. Man befeuchtet in diesem Falle das Ohr mit Alkohol und glüht es erst in der leuchtenden und dann in der Oxydationsflamme aus.

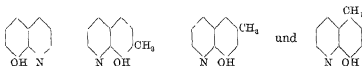
Die Reaktion ist unbedingt verlässlich und gelingt bei allen Körperklassen organischer Substanzen.

Nach Nolting und Trautmann³⁾ sind allerdings auch einzelne halogenfreie Körper bei Pyridinmischungsversuchen, mit Kupferoxyd in die Flamme gebracht, dieselbe grün zu färben. Als solche Substanzen werden die Oxychinoline

¹⁾ B 5, 620 (1872)

²⁾ Im Jahre 1895 wurde diese Methode, mit einer kleinen Verschlechterung und Komplikation in der Ausführung von W. Lenz (Z. anal. 34, 42, 1895) nochmals „entdeckt“. — Verfahren für flüchtige Substanzen H. Erdmann, J. pr. (2) 56, 36 (1897)

³⁾ B 23, 3064 (1890)



angeführt

Nach H. Milrath¹⁾ zeigen auch Harnstoff, Sulfoharnstoff und einige in α -Stellung substituierte Pyridinderivate die Beilsteinsche Reaktion, die hier offenbar von der Bildung von Cyankupfer, das die Flamme intensiv grün färbt, herrührt.

B. Andere Methoden zum Nachweise der Halogene.

Wenngleich die so überaus bequeme Beilsteinsche Methode alle anderen Verfahren entbehrlieh macht, so seien doch noch einige der zahlreichen Vorschläge zum Nachweise der Halogene angeführt.

Erlenmeyer²⁾ läßt die zu untersuchende Substanz in ein Reagensglas fallen, dessen Boden zum schwachen Glühen erhitzt ist. Das ausgeschiedene Jod bzw. die entwickelte Brom- oder Chlorwasserstoffsäure werden in üblicher Weise nachgewiesen.

Schutzenberger³⁾ berichtet über ein in den französischen Laboratorien übliches Verfahren. Die in Alkohol gelöste Substanz wird von Filterpapier aufsaugen gelassen, angezündet und über die Flamme ein innen mit destilliertem Wasser angefeuchtetes großes Becherglas gehalten, das dann mit Silbernitratlösung ausgespült wird.

Messinger⁴⁾ erwärmt, um den Nachweis zu führen, daß eine Substanz halogenhaltig sei, 1–2 mg derselben in einem Reagensglas mit etwas Chromsäure und konzentrierter Schwefelsäure und leitet die Dämpfe in eine verdünnte Jodkaliumlösung.

Thoms⁵⁾ und Raikow⁶⁾ zersetzen die Substanz ebenfalls mit Schwefelsäure, eventuell unter Zusatz von Silbernitrat.

Kastle und Beatty⁷⁾ glühen mit einem Gemische von Silber- und Kupfernitrat.

Fringsheim⁸⁾ oxydiert in einer Eiseneprouvette mit Natrium-superoxyd.

Verwendung von Persulfaten. Dittrich, B 36, 3385 (1903) — Dittrich und Bollenbach, B 38, 747 (1905)

¹⁾ Privatmitteilung

²⁾ Zeitschr. f. Chemie und Pharm. 1864, 638 — Z. anal. 4, 138 (1865)

³⁾ Traité de Chimie 4, 30 (1885)

⁴⁾ B 21, 2918 (1888)

⁵⁾ Ph. C-H 14, 10 (1873)

⁶⁾ Ch. Ztg. 19, 902 (1895)

⁷⁾ Am 19, 412 (1897)

⁸⁾ B 36, 4244 (1903) — B 37, 2155 (1904) — Am 31, 386 (1904) — Konek, Z. ang. 16, 516 (1903) — 17, 771 (1904) — Neumann und Meinert, Z. physiol. 18, 37 (1904) — Siehe S. 212

2 Quantitative Bestimmung der Halogene

A. Allgemein anwendbare Methoden.

1. Kalkmethode.

Die Autorschaft dieser seit den dreißiger Jahren des vorigen Jahrhunderts bekannten¹⁾ trefflichen Methode dürfte Liebig zuzuschreiben sein²⁾ Sie ist von allgemeinsten Anwendbarkeit, namentlich aber für feste und für wenig flüchtige flüssige Substanzen zu empfehlen Das Hexachlorbenzol ist eine der wenigen Substanzen, zu deren quantitativer Aufschließung die Kalkmethode in ihrer üblichen Ausführung nicht genügt In diesem Falle muß dem Atzkalk Kaliumnitrat zugefügt werden Auch das β -Jodanthrachinon liefert nach Kaufler³⁾ unbefriedigende Resultate und muß nach Carius auf 400° erhitzt werden Ebenso wenig lassen sich nach diesem Verfahren Substanzen direkt untersuchen, die — wie Bromalhydrat — schon beim Mischen mit Kalk zersetzt werden⁴⁾ (Hans Meyer)

Ausführung der Methode

Erfordernisse 1 Halogenfreier gebrannter Kalk Sollte kein reiner (auch schwefelsäurefreier) Kalk zur Verfügung stehen, so bestimmt man entweder in einer Probe desselben den Chlorgehalt, und bringt nachher bei der Analyse eine entsprechende Korrektur an, oder man reinigt denselben, falls der Chlorgehalt irgend beträchtlicher ist, nach Brugelmann⁵⁾

2 Ein an einem Ende zugeschmolzenes Rohr aus schwer schmelzbarem Glase, von 35 cm Länge und ca 0,6—0,8 cm innerem Durchmesser

3 Ein mittels eines Kautschukschlauchstückchens aufsetzbarer Einfunntrichter, der einen gerade abgeschnittenen und mit dem Rohre gleich dimensionierten Hals besitzt

4 Schwarzes Glanzpapier

5 Eine Achatreischale

Zur Analyse werden je nach dem Halogengehalte 0,1—0,5 g der festen Substanz abgewogen Das Rohr wird nun vorerst bis zu etwa 30 cm mit frisch ausgegluhtem nicht allzufein pulverisiertem Kalk locker angefüllt und hierauf auf einzelne Stücke Glanzpapier nacheinander 3 cm, dann 20 cm, endlich 4 cm der Kalkschicht wieder herausgeschüttet Im Rohre bleiben dann noch ca 3 cm Kalk

¹⁾ Erdmann, J pr (1) 19, 326 (1840) Die Methode wurde von Jannasch und Kolitz, Z anorg 15, 68 (1897), wieder als neu beschrieben

²⁾ Siehe Mulder u Hamburger, Rec 1, 156 (1882)

³⁾ B 37, 61 (1904)

⁴⁾ Derartige Substanzen werden mit ausgegluhter Kieselsäure vermischt zwischen zwei Kalkschichten in das Rohr gebracht

⁵⁾ Z anal 15, 7 (1876) Siehe auch S 234

zurück. Man verreibt jetzt die Substanz partienweise innig mit der Hauptmenge des Kalks, füllt durch den Trichter ein, spült Reibschale, Glanzpapier und Trichter mit 5 cm Kalk aus und füllt schließlich noch die 3 cm reinen Kalk nach. Man klopft den Rohreninhalt ein wenig zusammen, nimmt den Trichter samt Schlauch ab, legt das Rohr horizontal und bildet durch vorsichtiges Klopfen einen Kanal, der über der ganzen Kalkschicht etwa $\frac{1}{4}$ des Rohrdurchmessers hoch sein muß. Nun wird das Rohr in einen Verbrennungsofen gelegt (Kanal nach oben). Man entzündet zuerst den nahe dem offenen Ende befindlichen Brenner und schreitet mit dem Erhitzen langsam fort, bis nach einer halben Stunde die ganze Rohre zur dunklen Rotglut gebracht ist. Man setzt das Erhitzen noch eine weitere Stunde fort. Sollte sich der Kanal verstopfen, so läßt man sofort erkalten und erneuert die Durchgängigkeit durch Bohren mit einem starken Platandrahte, den man alsdann im Rohre stecken lassen muß.

Nach dem Erkalten schüttet man den Rohrinhalt ganz langsam in ein großes Becherglas, das etwa 400 ccm Wasser enthält und durch Einstellen in öfters zu erneuerndes kaltes Wasser gekühlt wird. Nach dem Abloschen des Kalks setzt man tropfenweise verdünnte chlorfreie Salpetersäure zu, ruht lebhaft um und fährt mit dem Säurezusatz so lange fort, bis aller Kalk gelöst ist und nur mehr dunkle Flocken von verkohlter organischer Substanz im Becherglase sichtbar sind. Das Rohr wird ebenfalls mit verdünnter Salpetersäure ausgespült. Man filtriert, wäscht aus und fällt in üblicher Weise mit Silbernitratlösung, filtriert, wäscht — zuerst mit verdünnter salpetersaurer Silbernitratlösung¹⁾ — und bestimmt das Halogensilber auf gewichtsanalytischem Wege, oder man versetzt mit Sodalösung bis zu beginnenden Alkalinität und titriert nach Zusatz von neutralem Kaliumchromat mit $\frac{1}{10}$ Silbernitratlösung.

Besondere Bemerkungen zur Kalkmethode

Während aus Chlor- und Bromhaltigen Substanzen alles Halogen als Chlor- bzw. Bromcalcium gebunden wird, entsteht bei jodhaltigen Substanzen meist etwas jodsaures Calcium, zu dessen Reduktion sowie zur Bindung von durch die Salpetersäure freierwerdendem Jod man der Lösung des Kalks in Salpetersäure vor der Filtration einige Tropfen Schwefligsäure Lösung unter Umrühren zufügt, bis die Lösung entfärbt ist.

Bei jodhaltigen Substanzen muß überhaupt das Ansäuern unter Vermeidung jeder Erwärmung sehr vorsichtig ausgeführt werden, damit nicht durch Freiwerden von elementarem Jod Verluste entstehen. Classen²⁾ schlägt vor, derartige Substanzen im beiderseits offenen Rohre (das nur während des Erhitzens an einem Ende

¹⁾ Wegscheider, M 18, 345 (1897)

²⁾ Z anal 4, 202 (1865)

verschlossen wird) zu verbrennen und nach dem Gluhen einige Stunden lang feuchte Kohlendioxid durchzuleiten. Hierauf erwärmt man mit Wasser, filtriert, sauert vorsichtig an und fällt mit Silbernitrat.

Platin-Doppelsalze — deren Halogengehalt man überhaupt besser nach Wallach¹⁾ bestimmt — erfordern Rücksichtnahme auf die Möglichkeit der Bildung von Platinchlorwasserstoffsäure beim Ansäuern mit Salpetersäure. Man darf bei der Analyse derselben den abgelöschten Kalk nicht vollständig auflösen, sondern filtriert, solange noch etwas Kalk ungelöst ist, wäscht den aus Platin, Kohle und Kalk bestehenden Rückstand mit heißem Wasser und sauert schließlich das Filtrat nach dem Erkalten an.

Für die Analyse der schwer zersetzlichen Chlorphenylharnstoffe verwendet Doht²⁾ ein 60 cm langes Rohr.

Flüchtige Substanzen werden in Glaskugeln abgewogen, und eine entsprechend lange Kalkschicht vorgelegt, in die man die Substanz durch vorsichtiges Erhitzen hineintreibt.

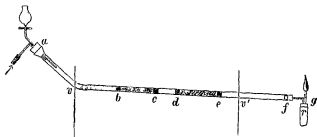


Fig 133

Baeyer empfiehlt allgemein³⁾ an Stelle des Kalks Soda zu verwenden, indessen erhält man dann (wenigstens bei Brom- und Chlorprodukten) oft zu niedrige Werte (Hans Meyer).

Flüssigkeiten, welche sehr wenig Halogen enthalten, können nach dem Verfahren von Benedikt und Zikes⁴⁾ zur Bestimmung kleiner Mengen Chlor in Fetten analysiert werden (Fig 133).

Man biegt das eine Ende eines ca 100 cm langen Verbrennungsrohres knieformig aufwärts und füllt in das obere Ende vermittels doppelt durchbohrten Kautschukstopfens einen kleinen Tropftrichter und ein Gasleitungsrohr ein. Der zu erhitzen, waagrecht liegende Teil des Rohres enthält zunächst eine Schicht Tonscherben, welche dazu dienen, das aus dem Tropftrichter herabfließende Öl

¹⁾ Siehe S 201

²⁾ M 27, 214 Ann (1906)

³⁾ B 88, 1163 (1905) — Siehe S 209

⁴⁾ Ch Ztg 18, 640 (1894)

gleichmäßig vorzuwärmen, dann, zwischen zwei Asbestpfropfen eingeschlossen, eine Schicht reinen Atzkalks, welche das in der Substanz vorhandene Chlor aufnimmt, und etwas dahinter noch eine eben solche Kalkschicht, welche bei richtig geleiteter Operation kein Chlor mehr aufnehmen soll und zur Kontrolle dient. Man laßt, nachdem die Rohre genügend erhitzt ist, unter gleichzeitigem Durchleiten von Luft oder Kohlendioxyd, 100 g Fett allmählich zufließen. Am Ende der Rohre ist eine Eprouvette angefügt, aus der durch ein dünnes Rohr das aus dem Verbrennungsrohr kommende Gas wieder ins Freie tritt. Hier entzündet man die bei der Verbrennung entwickelten Gase und reguliert den Zufluß des Fettes nach der Größe der Flamme. Jedenfalls sollen in der Stunde höchstens 7—10 g Fett zufließen. Nach beendeter Verbrennung wird in dem Kalk auf übliche Weise das Chlor bestimmt.

Stark stickstoffhaltige Substanzen können zur Bildung von Cyansilber Veranlassung geben. Man reduziert in solchen Fällen den Niederschlag nach Neubauer und Keiner¹⁾ mit Zink und verdünnter Schwefelsäure, filtriert, und fällt die klare Lösung nochmals mit Silbernitrat.

2 Ähnliche Methoden ²⁾

Nach Rose Finkener³⁾ wendet man mit Vorteil an Stelle des reinen Kalks den sogenannten Nationalkalk an ⁴⁾ Man oxydiert mit demselben die organische Substanz zu Kohlensäure, so daß sich bei der nachherigen Auflösung in Salpetersäure keine Kohle ausscheidet und auch die Cyanbildung unterbleibt. Da indessen die Glasrohre durch den Natronkalk stark angegriffen werden, ist es notwendig, nach dem Ansäuern von der abgelosten Glassubstanz zu filtrieren, ehe man mit Silbernitrat fällt.

Zulkowsky und Lepéz empfehlen an Stelle des Kalks ausgegluhte Magnesia ⁵⁾

Es ist schon erwähnt worden, daß man zur Analyse des Hexachlorbenzols ein Gemisch von Kalk und Salpeter verwenden muß.

Feez, Schraube und Buickhardt⁶⁾ haben die alte von Berzelius stammende Methode zur Verbrennung organischer Substanzen mittels Soda und Salpeter⁷⁾ zur Halogenbestimmung ausgearbeitet.

¹⁾ Ann 101, 344 (1867) — Siehe auch unter „Methode von Vanino“ S 303

²⁾ Siehe auch noch Moir, Proc 22, 261 (1906) — Stepanow, B 39, 4056 (1900)

³⁾ Analyt. Chemie, 6. Aufl., 2, 735 (1871)

⁴⁾ Ueber Darstellung desselben nach Brugelmann siehe S 233

⁵⁾ M 5, 557 (1884)

⁶⁾ Ann 180, 40 (1877)

⁷⁾ Mit Soda und salpetersaurem Ammonium haben übrigens schon viel früher Neubauer und Keiner Guanindoppelsalze analysiert. Ann 101, 344 (1867)

Die Substanz wird mit etwa dem Vierzigfachen ihres Gewichtes einer vollkommen trockenen Mischung von 1 Teil kohlensaurem Natrium und 2 Teilen Salpeter innig gemischt, im bedeckten Porzellantiegel langsam erhitzt. Die Verbrennung geht allmählich von sich. Zuletzt erhitzt man zum ruhigen Schmelzen und läßt im bedeckten Tiegel erkalten. Der Schmelzkuchen springt beim Erkalten freiwillig von der Tiegelwand ab, man lost ihn in Wasser auf, wäscht den Tiegel mit heißem Wasser aus, setzt nach der Volhard'schen Vorschrift mit der Pipette eine abgemessene Menge Silberlösung zu, mehr als hinreichend, um alles möglicherweise vorhandene Halogen zu binden, macht mit Salpetersäure sauer und läßt auf dem Wasserbade stehen, bis alle salpetrige Säure entwichen ist. Nach dem Erkalten bestimmt man nach Zusatz von Eisensalz durch Zurücktitrieren mit Rhodanlösung den Silberüberschuß.

Leichter flüchtige Substanzen werden im Rohre (wie nach der Kalkmethode) verbrannt. Nach der die Mischung von Substanz, Soda und Salpeter enthaltenden Schicht füllt man noch trockenen Salpeter nach und erhitzt in einem schräg gestellten Ofen, dessen Achse mit der Horizontalen einen Winkel von etwa 30° bildet, zuerst die Salpeterschicht zum Schmelzen und darüber hinaus möglichst stark und fährt mit dem Erhitzen von dem offenen nach dem niedriger liegenden geschlossenen Ende hin allmählich vorschreitend fort. Sobald das Schmelzen zu der Mischung der Substanz mit dem Sodasalpetergemisch vorgeückt ist, beginnt die Verbrennung der meist schon angekohlten Substanz. Die Dämpfe verbrennen, durch den erhitzten Salpeter streichend, noch vollends, während das Halogen von den Basen zurückgehalten wird. Die Verbrennung ist beendet, sobald keine Kohlepartikelchen mehr sichtbar sind und der Inhalt des Rohres vollkommen flüssig geworden ist. Das etwas abgekühlte Rohr bringt man in ein Becherglas mit kaltem Wasser, wobei es in kleine Stücke zerspringt. Nach erfolgter Auflösung der Schmelze setzt man Silberlösung zu, macht mit Salpetersäure sauer, verjagt die salpetrige Säure und titriert zurück.

Methode von Piria¹⁾ und Schiff²⁾

Diese Variation der Kalkmethode ist für nicht allzu flüchtige Körper sehr empfehlenswert. Man bringt die Substanz in einen Platin- oder Nickeltiegel der nebenstehend gezeichneten Form und Größe und mischt sie — falls Chlor und Brom vorliegt — vermittels eines Platindrahtes innig mit einem Gemenge von 1 Teil wasserfreiem Natriumcarbonat mit 4—5 Teilen Kalk³⁾. Bei jodhaltigen

¹⁾ Nuovo Cimento 5, 321 (1857). — Lezioni di Chimica organica 153 (1865).

²⁾ Ann 195, 293 (1879). — Wurde von Sadtler nachgefunden und kompliziert. Am Soc 27, 1188 (1905). — Siehe auch Berry, Ch. News 94, 188 (1906).

³⁾ Z. anal. 45, 571, (1906) empfiehlt Schiff, den Kalk ganz wegzulassen, siehe S. 207.

Substanzen wird ausschließlich Natriumcarbonat benutzt, weil sich sonst schwer lösliches Calciumjodat bildet. Der vollkommen gefüllte Tiegel wird nun mit einem etwas größeren bedeckt und in der durch



Fig. 134

die Fig. 134 veranschaulichten Weise verkehrt aufgestellt ¹⁾ Der Zwischenraum zwischen den beiden Tiegeln wird nun mit der Zersetzungsmasse ausgefüllt, der Deckel aufgesetzt und zuerst mit einer kleinen Spitzflamme, dann starker erhitzt. Die im oberen Teile der Masse befindliche Substanz beginnt erst dann sich zu zersetzen, wenn die Salzmasse nahezu glühend ist, und die sich entwickelnden Dämpfe sind gezwungen, im kleinen Tiegel abwärts und im ringförmigen Zwischenraume aufwärts das glühende Alkalicarbonat zu durchstreichen. Die Zersetzung erfolgt sehr regelmäßig und ist in weniger als einer Stunde beendet.

Man kann diese Methode auch zur Schwefelbestimmung verwenden, wenn man als oxydierendes Agens eine Mischung von 1 Teil Kaliumchlorat und 8 Teilen Natriumnitrat verwendet, indes sind dabei Explosionen vorgekommen ²⁾

3. Methode von Kopp ³⁾ und Klobukowski ⁴⁾

Diese Methode ist auf die Tatsache gegründet, daß halogenhaltige Substanzen bei der Verbrennung mit Eisenoxyd und metallischem Eisen in Eisenchlorur, Bromur und Jodur übergehen, welche durch nachheriges Kochen mit Sodalösung unter Bildung von Eisenoxydhydrat und Chlor (Brom-, Jod-) Natrium umgesetzt werden. — Sie wird nur sehr selten ⁵⁾ angewendet.

4. Methode von Carlus ⁶⁾

Diese wichtige Methode, welche neben der Kalkmethode hauptsächlich in Anwendung kommt, eignet sich namentlich zur Analyse flüssiger und leicht flüchtiger Substanzen und bildet dadurch eine wertvolle Ergänzung der letzteren, die vor allem für die Untersuchung schwerer flüchtiger und fester Körper geeignet ist. Die Methode hat, hauptsächlich schon durch ihren Autor, verschiedene Modifikationen

¹⁾ Um dies zu ermöglichen, setzt man den kleinen Tiegel auf eine Epruvette auf und stülpt den größeren darüber. Nunmehr läßt sich das Ganze leicht umkehren.

²⁾ Kolbe, Suppl. Handw., 1 Aufl., 205.

³⁾ B. 8, 760 (1875).

⁴⁾ B. 10, 290 (1877).

⁵⁾ Tollens und Wigand, Ann. 265, 330 (1891).

⁶⁾ Ann. 116, 1 (1860) — Ann. 136, 129 (1865) — B. 8, 697 (1870) — Sieh auch Linnemann, Ann. 160, 205 (1871) — Volhard, Ann. 190, 37 (1878) — Kuster, Ann. 285, 340 (1895) — Walker und Henderson, Ch. News 71, 103 (1895) — Über geeignete Schmelzöfen hierzu Kuster, a. a. O. — Gattermann, und Weinlig, B. 27, 1944 (1894) — Volhard, Ann. 248, 235 (1895) — Sudborough, Chem. Ind. 18, 16 (1899).

erfahren. Am zweckmäßigsten verfährt man nach F. W. Kuster¹⁾ folgendermaßen:

Man verwendet zum Erhitzen der Substanz — welche, bei Gegenwart von Silbernitrat, durch hochkonzentrierte Salpetersäure vollständig oxydiert werden soll, wobei ihr Halogen durch das Silber gebunden wird — Einschmelzröhren aus Jenenser Glas²⁾ von 50 cm Länge, 13 mm lichter Weite und 2 mm Wandstärke. Die Röhre wird mit uberschüssigem Silbernitrat in ganzen Stücken — wovon etwa $\frac{1}{2}$ g in den meisten Fällen genügen wird — und 20–30 Tropfen Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,5 beschickt. Hierauf wird die Substanz (0,1–0,2 g) in einem einseitig geschlossenen Röhrchen von etwa $\frac{1}{2}$ mm Wandstärke, 9 mm lichter Weite und $2\frac{1}{2}$ cm Länge eingeführt, das offene Ende des Einschmelzrohres zu einer nicht zu kurzen dickwandigen Capillare ausgezogen und zugeschmolzen. Die Röhre wird nun mit dünnem Asbestpapier umwickelt und in den Schieföfen gelegt, so daß ihr capillares Ende ein wenig erhöht liegt. Jetzt wird einige Stunden lang (das Anheizen nicht mitgerechnet mindestens 2 Stunden) auf 320–340° erhitzt, wobei man langsames Anwärmen als zwecklos vermeidet.

Nach dem Erkaltenlassen und vorsichtigen Öffnen des Rohres spült man den Inhalt in eine Porzellanschale, indem man etwaige, hartnäckig in der Röhre festsitzende Teilchen mit etwas Ammoniak herauslost, stumpft den größten Teil der Salpetersäure mit Natriumcarbonat ab und erhitzt, falls Chlorsilber vorlag, nur bis zur Klärung der Flüssigkeit, beim Brom- und Jodsilber zwei Stunden lang auf dem kochenden Wasserbade, und bestimmt schließlich das Halogensilber gewichtsanalytisch.

Bemerkungen zu der Carius'schen Methode

Die Methode von Carius liefert bei sorgfältigem Arbeiten in der Regel sehr genaue Resultate, falls Chlor- oder Bromderivate vorliegen. Immerhin gibt es Substanzen, die, wie das Heptachlortoluol oder das Perchlordin, überhaupt keine, oder, wie das Hexachlorbenzol und das β -Brom(Jod-)anthrachinon erst bei 19stündigem Erhitzen auf 400° (was nur sehr wenige Röhren aushalten) richtige Zahlen geben. Weniger befriedigend sind die Resultate bei Jodderivaten, was nach Linnemann³⁾ von einer gewissen Löslichkeit des Jodsilbers in silbernitratthaltiger Salpetersäure ruht. Linnemann empfiehlt daher den Silberuberschuß recht klein, etwa das Anderthalbfache der berechneten Menge, zu wählen.

Auch können sich beim Erhitzen der Substanzen mit der konzentrierten Salpetersäure schwer zersetzbare oder

¹⁾ Ann. 285, 340 (1895)

²⁾ Weniger resistentes Glas gibt zu Verlusten Anlaß. Tollens, Ann. 159, 95 (1871)

³⁾ Ann. 160, 205 (1871)

explosive Nitroverbindungen bilden. So berichtet Pelzer¹⁾, daß die Carriussche Methode sich zur Analyse der Mono- und Diodoparaoxybenzoesäuren nicht anwenden ließ. Es entstanden nämlich dabei stets neben Silberjodid noch rote explosive Silbersalze einer nitrierten Säure, die auch beim Erhitzen mit Salpetersäure und Kalumbichromat auf 185° während vier voller Tage noch nicht zerstört waren.

Nach Schulze²⁾ kann die Bildung von Nitrokörpern, welche das Halogensilber verschmieren, manchmal die Anwendbarkeit der Carriusschen Methode vollständig illusorisch machen, wie das z. B. bei den Halogenverbindungen des β -Naphthylchlorids und Bromids der Fall ist. Das 12-Xylochinon-4,5-dichlordiimid explodiert bei der Berührung mit Salpetersäure³⁾.

In derartigen Fällen kann es sich empfehlen, die Substanz in einem Stopfsglaschen auf die mittels Kohlensäure-Aceton zum Gefrieren gebrachte Salpetersäure zu geben, und erst nach dem Zerschmelzen die Säure langsam auftauen zu lassen⁴⁾.

Die Volhardsche titrimetrische Rhodanmethode läßt sich für die Carriussche Methode nicht wohl anwenden, weil stets eine gewisse Menge Silber vom Glase aufgenommen wird, um so mehr, je höher erhitzt wurde⁵⁾.

Eine Variante der Carriusschen Methode, bei der das Einschmelzrohr vermieden ist, hat Klason⁶⁾ angegeben.

5 Methode von Zulkowsky und Lepéz⁷⁾

Diese Methode bildet eine Ausarbeitung der Kopperschen Versuche,⁸⁾ den Halogengehalt organischer Substanzen, die im Sauerstoffstrom unter Benutzung von fein verteiltem Platin als Katalysator verbrannt werden, zu bestimmen.

Jod und Brom werden bei diesen Versuchen in elementarer Form, Chlor zum Teile als Salzsäure erhalten.

6 Methode von Pringsheim.⁹⁾

Dieses Verfahren beruht auf der Oxydation der organischen Substanz mit Natriumsuperoxyd.

¹⁾ Ann. 146, 301 (1868).

²⁾ B. 17, 1675 (1884).

³⁾ Noeltig und Thesmar, B. 35, 643 (1902).

⁴⁾ Bloch und Hohn, B. 41, 1973 (1908).

⁵⁾ Kuster, a. a. O.

⁶⁾ B. 20, 3065 (1887) — Ramberg, B. 40, 2579 (1907) — Methode von Gasparini, S. 243.

⁷⁾ M. 5, 537 (1884) — Zulkowsky, M. 6, 447 (1885).

⁸⁾ Z. anal. 17, 23 (1878).

⁹⁾ B. 36, 4244 (1903) — B. 37, 324 (1904) — An. 81, 386 (1904) — Pringsheim und Gibson, B. 38, 2459 (1905) — Arnold und Werner, Pharm. Ztg. 51, 84 (1906) (Jod) — Über ein ähnliches Verfahren (mit Atzkali und Permanganat) siehe Moir, Proc. 22, 261 (1906) — Proc. 23, 233 (1907).

Substanzen mit mehr als 75% Kohlenstoff plus Wasserstoff bedürfen der 18fachen, solche mit 50—75% Kohlenstoff plus Wasserstoff plus Wasserstoff mischt man mit dem halben, solche mit noch weniger Kohlenstoff und Wasserstoff mit dem gleichen Gewichte einer Substanz, die viel Kohlenstoff und Wasserstoff enthält, wie Zucker, Naphthalin usw., und verwendet dann wieder die 16—18fache Menge Natriumsuperoxyd

Zur Bestimmung verfährt man in der folgenden Weise

Ca 0.2 g Substanz werden mit der entsprechenden Menge Natriumsuperoxyd in einem Stahltiegel (Fig 135) von der gezeichneten Form und der $1\frac{1}{2}$ -fachen Größe gemengt, der Tiegel hierauf in eine Porzellanschale gestellt, die so viel Wasser enthält, daß er bis zur Marke bedeckt ist. Dann wird die Masse durch Einführung eines glühenden Eisen drahtes durch das im Deckel befindliche Loch entzündet. Darauf wird der Tiegel nebst Deckel in das Wasser gelegt, die Schale schnell mit einem Uhrglase bedeckt und so lange erwärmt, bis das Verbrennungsprodukt bis auf einige Kohlentheilchen in Lösung gegangen ist, was sich dadurch zu erkennen gibt, daß keine Sauerstoffblasen mehr aufsteigen. Dann wird der Tiegel entfernt, gewaschen und die filtrierte Lösung in einen Überschuß von schwefliger Säure¹⁾ gegossen, welche die alkalische Flüssigkeit neutralisiert, und die in Freiheit gesetzten Halogensäuren und Pesauren, welche durch zu starke Oxydation entstanden sind, ohne Schwierigkeit zu Halogenwasserstoffsäuren reduziert. Darauf wird Salpetersäure zugegeben, und die jetzt etwa 500 ccm betragende Flüssigkeitsmenge mit Silbernitrat gefällt. Die Salpetersäure hält das schweflige Silber in Lösung.



Fig 135

Nach dem Stehen auf dem Wasserbade wird der zusammengeballte Niederschlag abfiltriert, gewaschen und in der gewöhnlichen Weise gewogen.

Kauffler²⁾ empfiehlt dieses Verfahren namentlich für die Analyse schwer oxydabler Substanzen (Halogenanthrachinone).

B. Methoden von beschränkterer Anwendbarkeit.

1. Methoden zur Chlorbestimmung.

Methode von Edinger³⁾

Dieses Verfahren ist namentlich zur Bestimmung des Chlors in Platindoppelsalzen, neben der auf S 291 beschriebenen Walschschschen Methode zu empfehlen.

— Über die Methode von Dennstedt S 197 — Über die Methode von Bruggemann S 227

¹⁾ oder reines Bisulfit (Privatmitteilung)

²⁾ Privatmitteilung

³⁾ B 28, 427 (1895) — Z anal 34, 362 (1895)

Man trägt die gewogene Substanz in eine möglichst konzentrierte wässrige Lösung von Natriumsuperoxyd ein, dampft auf dem Wasserbade zu Trockne, fugt nochmals etwas konzentrierte Superoxydlosung hinzu, glüht schwach und kocht die ganze Platinschale in einem Becherglase mit Natriumsuperoxydlosung aus, sauert mit Salpetersäure an und filtriert vom ausgeschiedenen Platin ab. Man tut gut, die Veraschung des getrockneten Filtrats in derselben Platinschale vorzunehmen, in der die Zersetzung stattfand, da stets Spuren von Platin fest an der Schale haften bleiben. In der vom Platin abfiltrierten Lösung fällt man das Chlor mit Silbernitrat.

Auch Sulfosäuren und überhaupt organische Schwefelverbindungen, welche in alkalischer Lösung nicht flüchtig sind, können gut nach dieser Methode analysiert werden (s. S. 223).

Methode von Wairen ¹⁾

Die Substanz wird im Sauerstoffstrome verbrannt und das Chlor durch braunes Kupferoxyd absorbiert.

Das Verfahren hat nur mehr historisches Interesse.

Bestimmung von Chlor in den aliphatischen Seitenketten aromatischer Verbindungen (K. F. Schulze) ²⁾

Man wägt in einem Kolbchen eine genügende Menge der zu untersuchenden Substanz ab, fugt einen Überschuß von heiß gesättigter alkoholischer Silbernitratlösung hinzu, verbindet das Kolbchen mit einem in den Hals des Kolbchens eingeschlifften Rückflußkühler und erhitzt während 5 Minuten zum Sieden. Noch zweckmäßiger dürfte die Anwendung einer kleinen Druckflasche mit gut eingeriebenem Stopfen sein.

Vorher hat man einen Porzellantiegel mit fein durchlochem Boden, über den man nach bekanntem Verfahren eine dünne Asbestschicht ausgebreitet hat, geglüht und gewogen. Man befestigt nun den Tiegel mittels Gummibandes in einem Trichter, befeuchtet den Asbest mit Alkohol und verbindet mit der Pumpe. Dann spült man den Kolbcheninhalt in den Tiegel und wäscht das Halogensilber mehrfach mit Alkohol aus, um die gebildeten wasserunlöslichen Nebenprodukte zu entfernen, darauf mit heißem, schwach salpetersaurem Wasser und wieder mit Alkohol. Schließlich wird der Tiegel gehinde geglüht.

Die Ausfällung der ganzen Analyse nimmt höchstens eine halbe Stunde in Anspruch. Diese Form der Halogenbestimmung hat noch den Vorteil, daß die an den aromatischen Kern gebundenen Halogene nicht in Aktion treten, was z. B. bei der Wertbestimmung von Benzyl- und Benzalchloriden von Wichtigkeit ist.

¹⁾ Z. anal. 5, 174 (1866)

²⁾ B. 17, 1675 (1884)

Analyse von Saurechloriden (Hans Meyer)¹⁾

Das Saurechlorid wird durch Auflösen in verdünnter Lauge zersetzt, wieder angesäuert, von eventuell ausfallender Substanz abfiltriert, bis zur schwach alkalischen Reaktion mit Sodalösung versetzt, einige Tropfen neutrales Kaliumchromat zugesetzt und die Flüssigkeit auf etwa 500 ccm verdünnt. Dann titriert man mit $\frac{1}{10}$ Silbernitratlösung.

Ähnlich kann man zur Analyse von Chlor-, Brom- und Jodhydraten verfahren, oder man löst in verdünnter Salpetersäure und fällt in der Hitze mit Silbernitrat²⁾

Zur Analyse von Perjodiden u. dgl. kann man nach Skiaup und Schubert³⁾ folgendermaßen vorgehen. Die fein geriebene Substanz wird in wenig lauem Wasser gelöst oder suspendiert, verdünnte Salpetersäure und überschüssige Silbernitratlösung hinzugefügt und dann unter Umrühren erwärmt, etwa eine Stunde lang. Dann wird der noch auf dem Wasserbade befindlichen Probe schweflige Säure zugefügt, und noch ungefähr eine Stunde lang stehengelassen. Eventuell ausgeschiedenes Silber wird durch Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure in Lösung gebracht.

Zur Bestimmung des Perbroms und Bromwasserstoffs im Chelidonsäureesterhydroperbromid $C_{11}H_{13}O_6 \cdot HBr \cdot Br_7$ trägt Feist⁴⁾ die Substanz in überschüssige Jodkaliumlösung ein, titriert mit $\frac{1}{10}$ -Thiosulfat und hierauf die farblose, bromwasserstoffsäure Lösung mit $\frac{1}{10}$ -Natriumlauge und Lackmus.

Jod (Brom-, Chlor-) Methylate werden in Wasser gelöst und mit Silberoxyd geschüttelt. Dann wird das Gemisch von Halogensilber und Silberoxyd mit überschüssiger verdünnter Salpetersäure versetzt, und das zurückbleibende Halogensilber in üblicher Weise bestimmt. Jodmethylate von kernchlorierten Substanzen löst Walther⁵⁾ in Alkohol und fällt das Jod mit alkoholischer Silberlösung aus.

Die Jodmethylate von Pyridincarbonsäuren lassen sich direkt nach Hans Meyer titrieren.

Zur Bestimmung des aliphatischen gebundenen Halogens im Tribromoxypropylenjodid lösen Auwers und Biggelist⁶⁾ die Substanz in Aceton, versetzen mit überschüssigem feuchtem Silberoxyd und digerieren das Gemisch $1\frac{1}{2}$ Stunden lang auf dem Wasserbade.

Nunmehr wurde filtriert und das Filter mit heißem Aceton, siedendem Alkohol, verdünnter Salpetersäure und Wasser ausgewaschen.

Der Rückstand wurde dann in üblicher Weise aufgearbeitet.

¹⁾ M 22, 109, 415 (1901)

²⁾ Bulow und Deiglmayr, B 37, 1797 (1904)

³⁾ M 12, 680 (1891)

⁴⁾ B 40, 3651 (1907)

⁵⁾ Dissert. Rostock 1903, S. 17

⁶⁾ B 32, 3598 (1899)

Salzsaurebestimmung¹⁾ bei der Sauregemisch Veraschung
nach Neumann²⁾

Erforderliche Losungen 1 Wasseriges Sauregemisch, bestehend aus gleichen Volumteilen Wasser, konzentrierter Salpetersaure (sp Gew 1,4) und konzentrierter Schwefelsaure

2 5proz Kaliumpermanganatlosung

3 5proz Ferroammonsulfatlosung, mit Schwefelsaure bis zur Klärung versetzt

4 Eisenoxydammoniakalaun, kalt gesättigte Losung

5 Silbernitratlosung von bekanntem Gehalte Bei geringem Chlorgehalte benutzt man zweckmäßig eine solche, bei der 1 ccm 0,002 g NaCl entspricht

6 Rhodankalium(ammonium)losung, gegen die Silberlosung genau eingestellt

Ausführung der Bestimmung In den Tubus einer Retorte von ca $\frac{1}{2}$ Liter Inhalt ist ein Tropftrichter luftdicht eingeschliffen. Das möglichst lange Rohr der Retorte verjüngt sich so, daß es leicht durch den Hals eines Kolbens von 2 Liter Inhalt hindurchgeht. Dieser als Vorlage dienende Kolben liegt in einer Schale, welche zur Kühlung mit Wasser gefüllt ist.

Feste Substanzen werden feucht oder trocken in die Retorte gebracht. Flüssigkeiten müssen vorher bei schwacher Sodaalkalescenz soweit wie möglich konzentriert werden. Nachdem man in den Vorlagekolben uberschüssige, genau abgemessene Mengen Silberlosung gegeben hat, fugt man so viel Wasser hinzu, daß ein Viertel des Kolbens mit Flüssigkeit gefüllt ist. Sodann legt man ihn in die mit Wasser gefüllte Schale und schiebt das Retortenrohr so hinein, daß sein Ende sich etwa 1 cm über der Flüssigkeit befindet, nunmehr setzt man den Tropftrichter in den Tubus luftdicht ein und läßt aus demselben das verdünnte Sauregemisch langsam unter Erwärmen eintropfen. Das ubergehende Destillat erzeugt alsbald in der Silberlosung eine weiße Trübung oder einen Niederschlag von Chlorsilber. Nach Verlauf einer halben Stunde prüft man, ob noch Salzsaure ubergeht. Dazu läßt man aus derselben Burette, aus welcher man die Silberlosung für die Vorlage abgemessen hat, 1—2 ccm in ein weites Reagensglas fließen und läßt das zu prüfende Destillat in dieses tropfen.

Wenn kein Chlorsilber mehr ausfällt, ist die Destillation beendet. Die zu den Proben benutzten Silbermengen werden quantitativ zu der Hauptmenge in der Vorlage gegeben, außerdem notiert man die Gesamtsilbermenge nach dem Stande in der Burette.

Man kocht nunmehr eine halbe Stunde lang, am besten, um Stoßen zu vermeiden, auf dem Babobloch, und ersetzt das verdamp-

¹⁾ Z. physiol. 87, 135 (1902) — 43, 36 (1905)

²⁾ Seite 318

fende Wasser. Der Rest von salpetriger Säure, der noch in der Flüssigkeit enthalten sein kann, wird durch Zufügen von Permanganat bis zur Rotfärbung wegoxydiert und dann der Überschuß des Permanganats durch einige Tropfen Ferroammonsalzlosung entfärbt.

Nach volligem Erkalten wird unter Hinzufügen von 5 ccm Eisenoxydammoniakalaun mit der Rhodankalumlosung zurücktitriert. Man gibt letztere schnell unter starkem Umschütteln hinzu, bis gerade eine röthlich-braunliche Färbung eintritt, welche bei ruhigem Stehen 5–10 Minuten erhalten bleibt, dann aber allmählich unter Zersetzung des Chlorsilbers verschwindet.

Berechnung. Durch Subtraktion der verbrauchten Rhodankalummenge von dem Gesamtsilber erhält man die Silbermenge, welche durch die in der Substanz enthaltene Salzsäure als Chlorsilber gefällt war, man kann daraus nach der Titirstellung die Säuremenge leicht berechnen.

2 Methoden zur Brom- und Jodbestimmung

Methode von Kekulé ¹⁾

Die Substanz wird durch mehrestündiges Digerieren mit Wasser und Natriumamalgam zersetzt, die Flüssigkeit mit Salpetersäure neutralisiert und mit Silberlosung gefällt.

Auf diese Art lassen sich namentlich substituierte Säuren der Fettreihe leicht analysieren.

Bei jodhaltigen Substanzen ²⁾ setzt man das Silbernitrat zu der noch alkalischen Flüssigkeit, und dann erst, zur Lösung des mit dem Jodsilber ausgeschiedenen Silberoxyds, Salpetersäure.

Methode von Kraut ³⁾

Das Brom oder Jod in extraradikaler Stellung läßt sich nach Kraut ³⁾ und Maly ⁴⁾ in eleganter Weise und ohne Zerstörung der Grundsubstanz folgendermaßen bestimmen.

Man löst etwa 1 g genau abgewogenes Silbernitrat in Wasser, fällt mit Salzsäure und dekantiert das suspendierte Chlorsilber auf ein gewogenes Filter. Zu dem übrigen Chlorsilber bringt man in einem Becherglase die abgewogene Substanz in Wasser gelöst, erwärmt gelinde und läßt ein paar Stunden stehen, bringt dann das Gemisch von Chlor- und Brom- (Jod-) Silber auf das Filter, wäscht, trocknet und wägt.

Aus der Gewichtszunahme läßt sich dann leicht der Gehalt der Substanz an Brom oder Jod berechnen.

¹⁾ Spl 1, 340 (1861)

²⁾ Jb 1861, 832

³⁾ Z anal 4, 167 (1865)

⁴⁾ Z anal 5, 68 (1860)

Methode von Schuyten ¹⁾

Nach dieser Methode laßt sich in Derivaten der Fettreihe der Jodgehalt quantitativ bestimmen

Die Substanz wird mit trockenem Bichromat zersetzt und das ausgeschiedene Jod in Jodkalium gelöst und mit Thiosulfat titriert

Die Methode dürfte keine sonderlichen Vorteile bieten

Kolorimetrische Bestimmung kleiner Jodmengen Bourcet, C 1 128, 1120 (1898)

C. Berechnung der Analysen.

Faktorentabelle für Chlor

Gefunden	Gesucht	Faktor	2	3	4	5
AgCl = 143.4	Cl = 35.5	0.24725	0.49449	0.74174	0.98898	1.23023
	6	7	8	9	log	
	1.48347	1.73072	1.97796	2.22521	0.30318	— 1

Faktorentabelle für Brom

Gefunden	Gesucht	Faktor	2	3	4	5
AgBr = 187.9	Br = 80	0.42567	0.85114	1.27670	1.70247	2.12784
	6	7	8	9	log	
	2.55341	2.97898	3.40454	3.83011	0.62897	— 1

Faktorentabelle für Jod

Gefunden	Gesucht	Faktor	2	3	4	5
AgJ = 234.8	J = 126.9	0.54029	1.08059	1.62088	2.16117	2.70147
	6	7	8	9	log	
	3.23176	3.75205	4.32234	4.86264	0.73263	— 1

¹⁾ Ch. Ztg. 19, 1143 (1895) — Z. anal. 86, 716 (1897)

D. Halogenbestimmung und Berechnung der Analyse, wenn mehrere Halogene gleichzeitig vorhanden sind.

1. Die Substanz enthält Chlor und Brom.

Man fällt beide Halogene zusammen als Silbersalze, sammelt auf einem tarirten Filter, wagt, bringt möglichst vollständig in einen Tiegel oder ein Kugelrohr, schmilzt, wagt und verdrängt in üblicher Weise das Brom durch einen Chlorstrom ¹⁾

War das ursprüngliche Gewicht des Halogensilbergemisches aus der Substanzmenge = a, das des resultierenden Chlorsilbers = b und der Gewichtsverlust a — b = C, so ist die Menge des gesuchten Broms

$$\text{Brom} = 17965 \text{ C, in Prozenten } \frac{17965 \text{ C}}{s}$$

$$(\log 17965 = 25444)$$

$$\text{Die Menge des Chlors} = 104375 \text{ b} - 07965 \text{ a}$$

$$\text{Prozente Chlor demnach } \frac{100}{s} (104375 \text{ b} - 07965 \text{ a})$$

$$\log 104375 = 01860$$

$$\log 07965 = 90119$$

2. Die Substanz enthält Chlor und Jod.

(Siehe auch unter 5)

Die Bestimmung erfolgt in ganz analoger Weise
Berechnung

$$\text{Prozente Jod } 13878 \frac{a-b}{s}$$

$$\log 13878 = 14234$$

$$\text{Prozente Chlor } \frac{100}{s} (06350 \text{ b} - 03878 \text{ a})$$

$$\log 06350 = 80277$$

$$\log 03878 = 58861$$

3. Die Substanz enthält Brom und Jod

Die Halogene werden mit Silbernitrat gefällt und das Halogensilbergemisch gewogen. Man löst hierauf in wenig überschüssiger Natriumthiosulfatlösung, fällt das Silber mit Schwefelammonium und dampft das Filtrat mit Natronlauge ein, glüht schwach und titriert dann das Jod in der in Wasser aufgelösten Schmelze nach Duflos²⁾ mit viel überschüssiger Eisenchloridlösung und Thiosulfatlösung.

Das Brom wird aus der Differenz bestimmt

¹⁾ Miller-Kilian, Lehib, 4 Aufl, 1900, S 443 — Fres Quant Anal 6 Aufl 1, 655 — Troger und Lunning, J pr (2), 69, 356 (1904)

²⁾ Miller-Kilian, 4 Aufl, 1900, S 463

4. Die Substanz enthält alle drei Halogene.

Chloibromjodanisol hat Hirtz¹⁾ untersucht. Da eine Verdrängung des Broms und Jods durch Chlor aus dem Halogensilber doch keine prozentische Berechnung zugelassen hatte, so wurde nur eine Bestimmung des Gesamthalogenehaltes ausgeführt.

Methode von Jannasch und Kolitz²⁾ Das Halogensilber wird samt dem Filter im Silbertiegel mit der 5—6fachen Menge Natron verschmolzen, in Wasser gelöst, vom ausgeschiedenen Silber filtriert, mit Schwefelsäure angesäuert und nun nach Jannasch und Aschaff³⁾ oder Friedheim und R. S. Meyer⁴⁾ die Halogene getrennt und bestimmt.

Über weitere Methoden der Trennung der drei Halogene Bau-bigny und Chavanne, C. r. 136, 1197 (1903) — 138, 83 (1904) — Bull. (3) 31, 396 (1904).

5. Analyse der Jodidchloride.⁵⁾

Der Chlorgehalt dieser Verbindungen läßt sich in der Weise bestimmen, daß sie in eine wässrige Jodkaliumlösung eingeführt (man braucht nur wenige Zentigramme der Substanz anzuwenden) und so lange mit einem Glasstabe umgerührt werden, bis vollständige Umsetzung eingetreten ist. Das ausgeschiedene, im Überschuß von Jodkalium gelöste Jod wird mit einer sehr verdünnten Lösung von Natriumthiosulfat titriert.

6. Berechnung der Anzahl addierter und substituierter Halogenatome in Substanzen, welche bereits ein anderes Halogen enthalten.⁶⁾

Kennt man das Molekulargewicht einer halogenierten Verbindung und führt in das Molekül derselben, sei es durch Addition oder Substitution, weitere Halogenatome ein, die von dem bereits vorhandenen verschieden sind, so läßt sich die Zahl α der neu aufgenommenen Halogenatome aus der Menge des gefundenen Halogensilbers berechnen.

Addiert eine Substanz, die das Molekulargewicht M hat und β Atome Chlor enthält, α Atome Brom, so ist das Molekulargewicht des Additionsproduktes

$$M + \alpha \cdot 80$$

$M + \alpha \cdot 80$ Gewichtsteile (ein Grammolekül) des letzteren liefern

$$\beta(35.5 + 108) + \alpha(80 + 108)$$

Gewichtsteile Halogensilber

¹⁾ Inaug.-Diss. Heidelberg 1896, S. 48 — B. 29, 1411 (1896)

²⁾ Z. anorg. 15, 68 (1897) — Ch. News 76, 150 (1897)

³⁾ Z. anorg. 1, 444 (1892)

⁴⁾ Z. anorg. 1, 407 (1892)

⁵⁾ Willgerodt, J. pr. (2), 33, 158 (1886)

⁶⁾ Klages und Kraith, B. 32, 2553 (1899) — Siehe auch Kuster, Logar. Rechen tafeln, 3. Aufl., S. 38

Man kann also aus einer derartigen Halogenbestimmung die Anzahl a der eingetretenen Atome Brom berechnen, indem man die Proportion

$$\frac{H}{S} = \frac{\beta (35.5 + 108) + a (80 + 108)}{M + a \cdot 80}$$

(H = gefundene Menge Halogensilber, S = angewandte Substanzmenge) nach a aufgelöst man erhält so

$$a = \frac{H \cdot M - 143.5 \cdot S \cdot \beta}{188 \cdot S - 80 \cdot H}$$

Wird das Brom nicht addiert, sondern substituiert, so ändert sich der erhaltene Wert a nur wenig. Die für a erhaltenen Zahlen differieren erst in der zweiten Dezimale.

Analoge Formeln gelten für

$$\text{Jodiertes Chlorid} \quad a = \frac{M \cdot H - 143.5 \cdot S \cdot \beta}{235 \cdot S - 127 \cdot H}$$

$$\text{Chloriertes Bromid} \quad a = \frac{M \cdot H - 188 \cdot S \cdot \beta}{143.5 \cdot S - 35.5 \cdot H}$$

$$\text{Jodiertes Bromid} \quad a = \frac{M \cdot H - 188 \cdot S \cdot \beta}{235 \cdot S - 127 \cdot H}$$

$$\text{Chloriertes Jodid} \quad a = \frac{M \cdot H - 235 \cdot S \cdot \beta}{143.5 \cdot S - 35.5 \cdot H}$$

$$\text{Bromiertes Jodid} \quad a = \frac{M \cdot H - 235 \cdot S \cdot \beta}{188 \cdot S - 80 \cdot H}$$

Vierter Abschnitt

Bestimmung des Schwefels $S = 32$.

1. Qualitativer Nachweis des Schwefels.

Außer den auch zur quantitativen Schwefel-Bestimmung dienenden Methoden sind folgende qualitative Proben angegeben worden

Reaktion von Vohl ¹⁾

Eine geringe Menge der Substanz wird in einem unten zugeschmolzenen Glasröhrchen (wie bei der Lassaigneschen Stickstoffprobe) mit einem Stückchen vom Petroleum sorgfältig befeuchten Natriums einträgt

¹⁾ Dngl. 168 49 (1863) — Bunsen, Ann. 138, 266 (1866) — Schonn, Z. f. Ch. 1869, 664 — Weith, B. 9, 460 Ann. (1876) — Spica, B. 13, 205 (1880) — Bulow und Sautemeister, B. 30, 649 (1900)

Das entstandene Schwefelnatrium wird nach dem Lösen in Wasser durch die auf Zusatz von Nitropiussidnatrium entstehende rotviolette Färbung, durch Schwarzung von Silberblech, oder nach Zusatz einer Auflösung von Bleizucker in Natronlauge durch die Bildung von Schwefelblei nachgewiesen. An Stelle der Natriums kann man nach Schonn¹⁾ auch Magnesiumpulver verwenden.

Reaktion von Marsh ²⁾

Dieses Verfahren ist eine Modifikation des vorigen, bei welcher reines korniges Zink oder Zinkstaub zur Verwendung gelangt.

Man erhitzt in einer schräg gehaltenen Eprouvette, langsam und nicht bis zum Glühen. Entweichende brennbare Gase werden entzündet. Dabei maßigt man die Erhitzung so weit, daß die Flamme nicht aus der Röhre herauschlägt, sondern im Innern auf das an den Wänden haftende Zink wirkt. Nach dem Erkalten wird mit Salzsäure angesäuert und der entwickelte Schwefelwasserstoff mit Bleiacetatpapier nachgewiesen.

Mikrochemische Reaktion von Emich ³⁾

Die Substanz wird mit Chlorcalciumlösung befeuchtet und mittels Bromdampf oxydiert, worauf in vielen Fällen die charakteristischen Gipskrystalle sichtbar werden.

Über „bleischwarzenden“ Schwefel s. Seite 245

2. Quantitative Bestimmung des Schwefels ⁴⁾

Alle Methoden zur Schwefelbestimmung basieren auf der Oxydation desselben zu Schwefelsäure, die entweder in bekannter Weise gewichtsanalytisch oder nach Biugelmann-Wilderstein resp. Tarugi⁵⁾ titrimetrisch bestimmt wird.

Man kann unterscheiden

- 1 Methoden der Schwefelbestimmung durch Schmelzen oder Erhitzen mit oxydierenden Zusätzen
- 2 Methoden der Bestimmung durch Verbiennung im Sauerstoffstrom
- 3 Methoden der Schwefelbestimmung auf nassem Wege
- 4 Bestimmung des „bleischwarzenden“ Schwefels

¹⁾ Z. anal. 8, 51, 398 (1869)

²⁾ Am. 11, 240 (1880)

³⁾ Z. anal. 32, 103 (1893)

⁴⁾ Kritische Studie über verschiedene Methoden der Schwefelbestimmung Barlow, Am. Soc. 26, 341 (1904)

⁵⁾ Seite 235 ff.

A Methoden des Schmelzens oder Erhitzens mit oxydierenden Zusätzen.

a) Methode von Asbóth¹⁾

Dieses Verfahren besteht in der Anwendung des Hoeftel-Kassnerschen Methode,²⁾ d. h. der Benutzung von Natriumsuperoxyd zur Aufschließung schwefelhaltiger Substanzen, auf organische Körper.

In einem Nickeltiegel werden 0.2—0.5 g gepulverte Substanz mit 10 g calcinierter Soda und 5 g Natriumsuperoxyd gemischt und die Mischung mittels einer kleinen Flamme erwärmt, so daß der Tiegel von derselben nicht berührt wird. Wenn die Mischung zusammensintert und zu schmelzen beginnt, verstärkt man die Flamme und erhitzt so lange, bis die Schmelze dünnflüssig geworden ist.

Es ist notwendig, die Menge des Natriumcarbonates und des Natriumsuperoxyds in den vorgeschriebenen Verhältnissen anzuwenden, da unter anderen Bedingungen — z. B. wenn man nach Hempel³⁾ 2 Teile Natriumcarbonat und 4 Teile Natriumsuperoxyd verwendet — Verpuffung eintritt. Das Gemisch verpufft auch, wenn man anfangs zu stark erhitzt.

Die erkaltete Schmelze wird mit Wasser aufgenommen. Zu der völlig gelosten Schmelze fügt man einen Überschuß an Bromwasser hinzu, um etwa noch vorhandene Sulfidverbindungen in Sulfate überzuführen, und erwärmt noch eine halbe bis eine Stunde auf dem Wasserbade, wobei die wässrige alkalische Lösung infolge der Oxydation von teilweise gelostem Nickelhydroxyd zu Nickeloxyd dunkelbraune Farbe annimmt. Nach beendeter Oxydation nimmt man den Tiegel aus der Porzellanschale und spült ihn gründlich mit heißem Wasser ab.

Von Bedeutung ist, daß das Bromwasser stets zugegeben wird, bevor der Tiegel aus der Lösung herausgenommen wurde, da sonst leicht zu wenig Schwefel gefunden wird. Es liegt dies daran, daß noch vorhandene Alkalisulfide sich mit Nickelhydroxyd zu Alkalihydroxyd und Nickelsulfid umsetzen und letzteres beim Filtrieren als unlöslich auf dem Filter zurückbleibt. Häufig läuft beim Auswaschen etwas feinverteiltes Nickelhydroxyd durch das Filter und wird dann beim Fallen der Schwefelsäure mit dem Bariumsulfat niedergewaschen, wo durch die Werte oft 0.2% zu hoch ausfallen. Um diesem Uebelstande abzuweichen, empfiehlt es sich, der alkalischen Lösung vor dem

¹⁾ Ch. Ztg. 19, 2040 (1895) — Duing, Z. physiol. 22, 281 (1896) — Schulz, Z. physiol. 25, 29 (1898) — Friedmann, Beitr. ch. Physiol. und Pathol. 3, 1 (1902) — Sadikoff, Z. physiol. 39, 390 (1903) — Petersen, Z. anal. 42, 406 (1903) — Willstätter und Kalb, B. 37, 377 Ann. (1904) — Konek, Z. anal. 17, 771 (1904) — Hinterskirch, Z. anal. 46, 241 (1907)

²⁾ Atch. 232, 220 (1894)

³⁾ Z. anorg. 8, 193 (1895)

Filtern eine Messerspitze voll Magnesiumoxyd zuzugeben, wodurch völlig klare Filtrate erzielt werden.

Das Filtrat wird jetzt mit Salzsäure vorsichtig angesäuert und vollständig, zum Schluß unter Umrühren mit einem Glasstabe, zur Trockne eingedampft, um die eventuell vorhandene Kieselsäure abzuscheiden. Auch ist es von Vorteil, den Salzsäurerückstand noch ein oder zweimal mit konzentrierter Salzsäure zu befeuchten und wieder einzudampfen.

Nach dem Abfiltrieren der Kieselsäure fällt man die Schwefelsäure in der bekannten Weise mit Bariumchlorid aus.

Die Methode eignet sich auch zur Bestimmung des Schwefels in Flüssigkeiten und Extrakten, Flüssigkeiten sind vorerst im Nickeltiegel auf Sirupkonsistenz einzudampfen. Man vermischt zweckmäßig 5 g Natriumcarbonat mit der ursprünglichen Flüssigkeit, ehe man mit dem Eindampfen beginnt. Zu dem sirupförmigen Rückstande setzt man noch 5 g Natriumcarbonat und 5 g Natrium-superoxyd hinzu und rührt die Masse mittels eines Platindrahtes vorsichtig zusammen. Es tritt eine energische Reaktion ein, doch lassen sich mit einiger Sorgfalt alle Verluste vermeiden. Die Masse wird zunächst über kleiner Flamme, dann bei höherer Temperatur erhitzt, bis die organische Substanz verbrannt ist.

Die Schwefelbestimmung läßt sich in festen Substanzen in 2 bis 2½ Stunden und in Flüssigkeiten innerhalb 6—7 Stunden ausführen.

Neumann und Meinertz¹⁾ schlagen die Benutzung von Kaliumnatriumcarbonat vor.

Sie arbeiten folgendermaßen:

1 g Substanz (z. B. Casein) wird mit 5 g Kaliumnatriumcarbonat und 2½ g Natriumperoxyd in einem Nickeltiegel von ca. 100 ccm Inhalt innig vermischt und über einer kleinen Gasflamme ungefähr eine Stunde lang erhitzt, bis die Mischung völlig zusammengesintert ist. Nach kurzer Abkühlung (ca. 5 Minuten) werden wieder 2½ g Natriumsuperoxyd zugesetzt, dann wird mit kleiner Flamme noch einmal etwa eine Stunde erwärmt, und zwar bis die Hauptmenge sich verflüssigt hat. Hierauf entfernt man den Gasbrenner, gibt noch 2 g Peroxyd hinzu und glüht ca. ¼ Stunde, indem man die Flamme allmählich bis zur vollen Stärke vergrößert. Alsdann ist völlige Verflüssigung eingetreten. Der Tiegel bleibt dauernd bedeckt. Man kann die Schmelze während der ganzen Veraschung sich selbst überlassen. Verpuffen und Entzündung der Substanz sind sicher zu vermeiden, wenn man nur darauf achtet, daß man die Gasflamme bis zur letzten Viertelstunde, besonders aber am Anfange, nicht zu groß macht.

Bei leicht verbrennlichen Substanzen muß man besonders zu Anfang weniger Peroxyd, etwa ein Gramm, statt zweieinhalb, nehmen.

¹⁾ Z. physiol. 48, 37 (1904).

Auf den eventuellen Schwefelgehalt des Leuchtgases¹⁾ und der Reagenzien ist entsprechend Rücksicht zu nehmen

Über das ähnliche Verfahren von Edinger Seite 214

b) Methode von Liebig und Du Menil²⁾

In eine geräumige Silberschale bringt man einige Stücke Kalihydrat nebst etwas Salpeter (etwa $\frac{1}{8}$ vom angewandten Kali), schmilzt beide unter Zusatz von ein paar Tropfen Wasser zusammen, bringt nach dem Erkalten die abgewogene Menge der fein gepulverten Substanz hinzu und erhitzt über der Spirituslampe, bis Schmelzung eintritt. Man kann nun durch Umrühren mit dem Platinspatel die Substanz verteilen. Indem man allmählich stärker erhitzt, doch so, daß kein Spritzen stattfindet, gelingt es leicht die meistens anfangs durch ausgeschiedene Kohle geschwarzte Masse farblos zu erhalten. Sollte dies nicht bald geschehen, so fugt man noch etwas gepulverten Salpeter nach und nach in kleinen Portionen zu.

Die farblos gewordene Flüssigkeit erstarrt beim Erkalten zu einer festen Masse, welche man mit Wasser übergießt und durch Erwärmen völlig löst.

Die Lösung wird in ein Becherglas gegossen, die Silberschale mit Wasser mehrmals ausgespült und die vereinigten Flüssigkeiten mit Salzsäure übersättigt. Man filtriert eine nach dem Verdünnen mit einem Liter Wasser auftretende Trübung³⁾ von Chlorsilber ab (welches von dem aufgelösten Silber des Schalenmaterials stammt und in der konzentrierten Lösung als Doppelsalz gelöst bleibt, und mit dem Bariumsulfat ausfallen würde). Nun wird mit Chlorbariumlösung gefällt, filtriert, gewaschen und geglüht; das geglühte Bariumsulfat mit Salzsäure ausgewaschen, nochmals geglüht und gewogen⁴⁾.

Ein eventueller Schwefelgehalt der Reagenzien wird in einer blinden Probe ermittelt, bei welcher man ebensolange erhitzt wie bei der eigentlichen Bestimmung, um auch die geringen aus den Verbrennungsprodukten des Leuchtgases aufgenommenen⁵⁾ Schwefelsäuremengen zu bestimmen, man bringt eine entsprechende Korrektur an.

¹⁾ Siehe Ann 5 — Nach Neumann und Meinertz bedingt übrigens hier die Verwendung von Leuchtgas keinen Fehler.

²⁾ Aich 52, 67 (1835) — Ruling und Liebig, Ann 58, 302 (1846) — Verdell, Ann 58, 317 (1846) — Walther, Ann 58, 316 (1846) — Schlieper u. Liebig, Ann 58, 379 (1846) — Liebig, Anleitung, 2. Aufl., 1853, S. 99 — Mayer, Ann 101, 129 (1857) — Fahlberg und Ives, B 11, 1187 (1878) — Friap, Am 24, 346 (1902) — Schmidt und Junghans, B 87, 3565, Ann (1904).

³⁾ Keiser, Am 5, 207 (1883).

⁴⁾ Schulze, Landw. Vers.-Stat 28, 161 (1881).

⁵⁾ Price, Z. anal. 3, 483 (1864) — Gunning, Z. anal. 7, 480 (1868) — Binder, Z. anal. 26, 607 (1887) — E. v. Meyer, J. pr. (2), 42, 267, 270 (1890) — Lieben, M 13, 286 (1892) — Pivovnik, B 25, 2200 (1892) — Mulder, Rec 14, 307 (1895) — Beythien, Ztschr. f. Unters. d. Nahr. u. Genußm. 6, 497 (1903).

Um in flüchtigen organischen Verbindungen den Schwefelgehalt zu bestimmen, verbrennt man dieselben mit einem Gemische von kohlensaurem Natrium und Salpeter in einer Glasrohre.

An das Ende der Verbrennungsrohre bringt man ein Gemenge von trockenem, kohlensaurem Natrium und Salpeter, hierauf in geöffneten Glaskugeln die abgewogene Menge der zu untersuchenden Flüssigkeit — feste flüchtige Körper bringt man in Glasschiffchen ein — und füllt hierauf die Rohre mit einer Mischung von Calciumcarbonat und wenig Salpeter an. Man erhitzt den vorderen Teil zum Glühen und bewirkt hierauf durch gelindes Erwärmen der Glaskugeln die allmähliche Verdampfung der Flüssigkeit, wobei der hintere Teil der Rohre so weit erhitzt wird, daß sich daselbst keine Flüssigkeit kondensieren kann. Zuletzt wird auch das Ende der Rohre zum Glühen gebracht, wobei der entweichende Sauerstoff etwa abgeschwundene Kohle vollständig verbrennt.

Nach dem Erkalten der Rohre wird ihr Inhalt in Wasser gelöst, mit Salzsäure neutralisiert und mit Bariumchloridlösung gefällt usw.

Die Liebig-Du Mênilsche Methode wird vielfach variiert (z. B. in das geschmolzene Gemisch von Kaliumhydroxyd und Salpeter, die mit calcinierter Soda verriebene Substanz portionenweise eingetragen), in der ursprünglichen Form liefert sie die zuverlässigsten Resultate¹⁾.

c) Ähnliche Methoden von geringerer Bedeutung sind die folgenden:

Lowig²⁾ erhitzt mit Salpeter und kohlensaurem Barium, Weidenbusch³⁾ mit Bariumnitrat und Salpetersäure, Mulder⁴⁾ mit Bleinitrat (Acetat) und Salpetersäure, De Koninck und Nihoul⁵⁾ glühen mit Calciumnitrat und Atzkalk,

Delachanal und Meimes⁶⁾ sowie Fahlberg und Hes⁷⁾ schmelzen mit Kaliumhydroxyd und behandeln die Schmelze mit Bromwasser,

Beudant⁸⁾, Daguin und Rivot⁹⁾ erhitzen mit Kalilauge und Chlor,

Lindemann¹⁰⁾ mit Chlorkalk,

¹⁾ Hammarsten, Z. physiol. 9, 273 (1885) — Stoddart, Am. Soc. 24, 532 (1902).

²⁾ J. pr. (1) 18, 128 (1839).

³⁾ Ann. 61, 370 (1847) — Way und Ogstone, Journ. Reg. Agric. Soc. England 8, 134 (1847).

⁴⁾ J. pr. (1) 106, 444 (1869).

⁵⁾ Mont. scient. (4), 8, 504 (1894).

⁶⁾ Bull. 31, 50 (1879).

⁷⁾ B. 11, 1187 (1873).

⁸⁾ C. 1858, 835.

⁹⁾ J. pr. (1) 61, 135 (1900).

¹⁰⁾ Bull. Ac. roy. Belg. 28, 827 (1892).

Kolbe¹⁾ oxydiert mit Kaliumchlorat und Soda²⁾ (1 6³⁾,
 Hobson⁴⁾ mit Magnesiumcarbonat und Kaliumchlorat,
 Russel⁵⁾ mit Quecksilberoxyd,
 Strecker⁶⁾ verwendet Bariumoxyd,
 Wackenroder⁷⁾ ein Gemisch von Calciumoxyd und Nitrat,
 Shuttleworth⁸⁾ Calciumacetat,
 Debus⁹⁾ empfiehlt Kaliumchromat,
 Otto¹⁰⁾ chromsaures Kupfer,
 Holand¹¹⁾ arbeitet mit Bariumcarbonat und Kaliumchlorat,
 Pearson¹²⁾ mit Kaliumchlorat und Salpetersäure,
 Stutzer¹³⁾ mit basischem Calciumnitrat

B. Methoden, bei welchen die Oxydation der schwefelhaltigen Substanz durch gasförmigen Sauerstoff bewirkt wird

Wichtiger als die wohl kaum mehr benutzten Methoden von Wallen¹⁴⁾, Hempe¹⁵⁾, Mixter¹⁶⁾, Sauer¹⁷⁾, Claesson¹⁸⁾, Weidel und v. Schmidt¹⁹⁾, Valentin²⁰⁾, Zulkowsky und Lepéz²¹⁾ ist die

1. Methode von Brugelmann²²⁾

Diese Methode gestattet in organischen Substanzen Schwefel, Chlor, Brom, Jod, Phosphor und Eisen, eventuell auch neben einander zu bestimmen. Das Verfahren beruht auf der Verbrennung der Substanz im Sauerstoffstrom und Überleiten der Verbrennungsprodukte über glühenden Kalk beziehungsweise Natriumkalk.

Das Verfahren ist etwas verschieden für feste und nicht flüchtige Substanzen einerseits und für leicht flüchtige Flüssigkeiten anderer-

¹⁾ Suppl. v. Handwörterb. d. Chemie, 1. Aufl., S. 205

²⁾ Auch Seite 210 — Low, Pflüg. **31**, 394 (1883)

³⁾ Leeuwen, Rec. **11**, 103 (1892)

⁴⁾ Ann. **76**, 90 (1850)

⁵⁾ Soc. **7**, 212 (1854) — Vgl. Bunsen, J. pr. (1) **64**, 230 (1855)

⁶⁾ Ann. **78**, 339 (1850), **74**, 306 (1850)

⁷⁾ Arch. **53**, 1 (1848)

⁸⁾ Journ. Landw. **47**, 173 (1899)

⁹⁾ Ann. **76**, 88 (1850)

¹⁰⁾ Ann. **145**, 25 (1868)

¹¹⁾ Ch. Ztg. **17**, 99 (1893)

¹²⁾ Z. anal. **9**, 271 (1870)

¹³⁾ Z. ang. **20**, 1637 (1907)

¹⁴⁾ Z. anal. **5**, 169 (1866)

¹⁵⁾ Z. ang. **5**, 393 (1892)

¹⁶⁾ Sill. Am. J. (3), **4**, 90 (1872)

¹⁷⁾ Z. anal. **12**, 32, 176 (1873)

¹⁸⁾ Z. anal. **22**, 177 (1883), **26**, 371 (1887) — B. **19**, 1910 (1886) **20**, 3065 (1887)

¹⁹⁾ B. **10**, 1131 (1877)

²⁰⁾ Chem. News No. **429**, 89 (1868)

²¹⁾ M. **6**, 447 (1886)

²²⁾ Z. anal. **15**, 1 (1876), **16**, 1, 20 (1877) — Über eine ähnliche Methode, bei der Soda und Magnesia verwendet werden Bay, C. r. **140**, 333 (1908)

seits Die Halogene bestimmt Biugelmann nach Volhard Schwefelsäure titrimetrisch nach einer Modifikation der Wilderstein'schen Methode,¹⁾ Arsen- und Phosphorsäure nach einer eigenen Methode²⁾ Sind mehrere dieser Elemente gleichzeitig vorhanden, so wird nach beendeter Verbrennung der Kalk (Natriumkalk) vorsichtig in Salpetersäure gelöst, die Flüssigkeit auf ein bestimmtes Volumen gebracht und aliquote Teile für die einzelnen Bestimmungen verwendet

Ausführung der Methode

1 Feste Substanzen aller Art, sowie flüssige, nicht flüchtige Verbindungen

Die hierbei gehörenden Körper werden, wenn sie in kleineren Quantitäten verbrannt werden sollen, in einem Porzellan- oder Platinschiffchen, dagegen, wenn größere Mengen in Untersuchung zu ziehen sind, in anderer geeigneter Weise, also etwa in einem kleinen Glaskolben mit beim Einfüllen in das Rohr einzuschubendem Halse (in der Art des S 164 dargestellten) oder auch in einer kleinen Schale abgewogen und dann stets für sich in das Rohr gebracht Es ist nicht nötig, falls die Substanz in Körnern oder überhaupt in größeren in das Rohr passenden Stücken vorhanden ist, diese erst zu zerkleinern Erbsen und Haselnußkerne z. B. werden ohne weiteres als solche Haselnußschalen nur nach ganz groblichem Zerstoßen, so daß die Stücke in das Rohr passen, verbrannt, und ebenso verfährt man immer mit Vorteil, wenn es die Natur der Substanz erlaubt sie in Stücken oder auch Krystallen anzuwenden

Die Länge des Verbrennungsrohres, dessen innerer Durchmesser etwa 12 mm betrage, richtet sich einmal nach der Natur, dann auch nach der Menge der zu untersuchenden Substanz Im allgemeinen ist eine Länge von 50—60 cm passend Die anzuwendende Schicht des gekauten Atzkalks dagegen ist ein für allemal nur 10 cm lang Ebenso ist die Substanz von dem Ende des Rohres, durch welches der Sauerstoff eintritt, stets ungefähr 15 cm weit entfernt Einige Verbindungen entwickeln beim Erhitzen, und dies gilt insbesondere von den unzersetzbar flüchtigen, eine solche Menge leicht entzündlicher Dämpfe, daß Explosionen nicht zu vermeiden sein würden, wenn solche Körper ohne weiteres vor die glühende Kalkschicht gebracht und alsdann im Sauerstoffstrom verbrannt werden sollten Diese Explosionen lassen sich aber mit Sicherheit abwenden, wenn man, was Warren für Kohlenstoff und Wasserstoffbestimmungen in organischen Verbindungen in gleicher Absicht zuerst vorgeschlagen hat, vor die Kalkschicht eine Lage von dichtem, feinfasrigem Asbest bringt

Das Beschicken des an seinen beiden Enden durch Erhitzen vor dem Gebläse von den scharfen Glaskanten befreiten Rohres geschieht

¹⁾ Siehe S 235

²⁾ Siehe S 252

nun in folgender Weise Das eine Ende desselben wird mit einem geeignet zusammengebogenen Platinblech geschlossen, welches man etwa 2 cm weit einschiebt und welches sich ziemlich fest, so daß es einen gewissen Halt hat, an die Wandungen des Rohres anlegen muß Hierauf wird die 10 cm lange Schicht des gekornten Atzkalks, damit dieselbe möglichst dicht zu liegen kommt, unter gehndem Aufklopfen des Rohres eingefüllt und die noch leere Partie des Rohres alsdann sorgfältig von den anhaftenden Kalkteilchen gereinigt Hat man mit Körpern zu tun, welche sich, wie die meisten Pflanzenteile, in größeren Stücken anwenden lassen und daher gestatten, die Kalkschicht gegen das zusammengebogene Platinblech hin zusammenzudrücken so bringt man dieselben direkt vor die Kalkschicht, es magst dies die Substanz aber nicht, befindet sie sich in einem Schiffchen, oder kann sie überhaupt etwaiger leichter Zersetzbarkeit oder Flüchtigkeit wegen, erst dann in das Rohr eingeführt werden, wenn die Kalkschicht bereits zum Glühen gebracht ist, so gibt man der letzteren dadurch den nötigen Halt, daß man zwischen sie und die Substanz eine etwa 5 cm lange Lage in ihrer Größe dem Rohrdurchmesser angepaßter Glasstückchen, welche man in bekannter Weise mit einem Schlüssel von einem Verbrennungsrohre — das Glas muß schwer schmelzbar sein — abbrechen kann, bringt Noch besser ist — bei phosphorfreien Substanzen — etwas zusammengebogenes Platinblech

Man führt noch eine 15–20 cm lange Asbestschicht ein, dann die Substanz Die letzten 15 cm der Rohre bleiben leer Die den Gasometern zugewendete Seite des Rohres steht 3–5 cm aus dem Ofen heraus Der andere Teil des Rohres, in welchem die übrigen 14 cm der Asbestschicht und die Substanz sich befinden ruht frei in dem Ofen Auf diese Weise bleiben die Asbestschicht und die Substanz vor zu starkem Erhitzen durch die heißen benachbarten Teile sicher bewahrt Ist die Substanz bereits in das Rohr eingeführt, hat man also mit größeren Substanzmengen, wie z. B. Pflanzenteilen zu arbeiten, für deren Aufnahme ein Schiffchen nicht geräumig genug ist, so erhitzt man nunmehr, nachdem mittels eines durchbohrten gutschließenden Kautschukstopfens, eines in denselben eingepaßten Glasrohrens und eines Kautschuckschlauches die Verbindung mit dem Sauerstoffgasometer schon vorher hergestellt wurde, auch der Sauerstoffstrom in der nachher zu erwähnenden Art schon reguliert worden ist, eine solche Strecke der Kalkschicht, also etwa 5 cm derselben zum Glühen, wie es zulässig ist, ohne daß die Substanz selbst zu früh zersetzt wird Erst wenn dies erreicht ist, erhitzt man langsam auch den übrigen Teil der Kalkschicht, welcher der Substanz zunächst liegt und diese selbst, wie nachher angegeben wird Soll dagegen die Substanz in einem Schiffchen verbrannt werden, so erhitzt man erst die ganze Kalkschicht und die sie von der Substanz oder der etwa angewandten Asbestschicht trennenden Glasstückchen oder das Platinblech sowie einen Zentimeter Breite der

Asbestschicht selbst zum Gluhen, setzt dann den Sauerstoffstrom in Bewegung, führt das die Substanz enthaltende Schiffehen entweder bis an die Asbestschicht oder, falls eine solche nicht vorhanden, bis auf etwa 5 cm vor die erhitzten Teile in das Rohr ein und verschließt dasselbe hierauf sofort wieder mittels des durchbohrten Kautschukstopfens. Das in diesen eingepaßte Rohrchen habe, damit man vor einem Zurucktreten von Dampfen gesichert ist, eine Ausstromungsöffnung für den Sauerstoffstrom von nur etwa 0.5 mm.

Nach diesen Vorbereitungen wird die Verbrennung selbst durch vorsichtiges Erhitzen der Substanz eingeleitet und in der Weise weiter und zu Ende geführt, daß die Sauerstoffzufuhr bei den an den betreffenden Elementen reicheren Substanzen, den rein chemischen Verbindungen, stets, also während der ganzen Operation, im Überschusse vorhanden ist, bei den an den betreffenden Elementen ärmeren Substanzen, den organisierten Gebilden, womöglich fortwährend ausreicht, die anfangs ausgeschiedene Kohle sogleich zu oxydieren.

Man geht für alle Fälle sicher, wenn man die Schnelligkeit, mit der man den Sauerstoffstrom zutreten läßt, so regelt, daß in einer Minute etwas mehr als 100 ccm Gas in das Verbrennungsrohr gelangen.

Bei Substanzen, deren Zersetzungsprodukte zu Explosionen führen konnten, leitet man die Verbrennung im Luftstrom ein. Die Kalkschicht soll während der Verbrennung womöglich ganz weiß bleiben. Beginnt die Substanz zu glimmen oder zu brennen, so ist die äußere Wärmezufuhr zeitweise einzustellen, und die Sauerstoffzufuhr entsprechend zu maßigen.

Nachdem in der vorhin beschriebenen Weise alles Brennbare anscheinend oxydiert und der Kalkschicht zugeführt worden ist, wird auch der Teil des Rohres, in welchem sich die Substanz befand, und der, welcher die etwa zur Anwendung gekommene Asbestschicht enthält, zum Gluhen erhitzt. Sobald dies bewirkt wurde, die Kohle vollständig verbrannt ist und der Sauerstoff sich am offenen Ende des Rohres deutlich nachweisen läßt, ist die Operation beendet.

Ist nun die Substanz durch eine Asbestschicht und Glasstückchen oder ein zusammengebogenes Platinblech von der Kalkschicht getrennt, so bringt man das noch heiße Rohr, da wo sich die Glasstückchen oder das Platinblech und die Asbestschicht berühren, mittels einiger daraufgebrachter Tropfen Wasser behutsam zum Springen und entfernt nach dem Erkalten sorgfältig die Asbestfasern und Glasplitter, welche an dem die Kalkschicht enthaltenden Teile des Rohres noch zurückgeblieben sind. War aber die Substanz in direkter Berührung mit der Kalkschicht oder befand sie sich in einem Schiffehen, und zwar nur durch Glasstückchen oder ein Platinblech von derselben getrennt, so wird das Rohr in seiner ganzen Länge in Untersuchung gezogen.

In beiden Fällen entleert man die letzten an dem Ende des Rohres, an welchem der Sauerstoff während der Operation ausstrat, befindlichen 2 cm der Kalkschicht in ein besonderes Becherglas, nach-

dem man das Rohr an seiner Außenseite gründlich gereinigt und das den Verschluß bildende Platinblech mit einem starken hakenförmig umgebogenen Drahte vorsichtig entfernt hat. Man nimmt dies am besten über einem Bogen Glanzpapier vor, wobei man das Rohr stets horizontal hält oder es auch fest auf das Glanzpapier auflegt. Die erwähnten 2 cm der Kalkschicht, die man besonders darauf prüft, dürfen keine Spur der betreffenden Elemente enthalten, wenn die Verbrennung gut verlaufen ist und die Kalkschicht die erforderliche Beschaffenheit gehabt hat. Finden sich in diesen letzten 2 cm der Kalkschicht Spuren der zu bestimmenden Elemente, so muß man auf Verluste gefaßt sein, sofern man die Bestimmung durchführt. Es ist daher das Richtige, alsdann die Operation ohne weiteres zu wiederholen.

Das noch im Rohre Befindliche wird nun bis auf das etwa angewandte Platinblech und auf das Schiffchen, welches man in der Regel im Rohre ausspülen kann, ebenfalls in ein Glas gebracht — was durch gelindes Klopfen an der Außenwandung des Rohres oder mit Hilfe eines starken Platindrahtes leicht gelingt — und in Wasser und Säure gelöst, worauf die Elemente in üblicher Weise bestimmt werden.

Verbrennt man Phosphor enthaltende Verbindungen und will die Bildung von Metaphosphorsäure verhindern, so mischt man die in einem Schiffchen befindliche Substanz innig mit überschüssigem feingepulvertem Atzkalk, etwa dem 3fachen Volumen. Da in diesem Falle die gewöhnlich zur Anwendung kommenden Platinschiffchen zu klein sind, biegt man sich vorteilhaft ein passendes aus einem großen Platinblech zurecht. Bei der Analyse dieser Verbindungen vermeide man unter recht vorsichtigem Operieren die Anwendung einer Asbestschicht, denn in einer solchen würde sich, auch wenn die Substanz mit Kalk gemischt ist, leicht Phosphor bei etwaiger Verflüchtigung desselben nach dem Glühen als Metaphosphorsäure absetzen.

3. Flüssige flüchtige Verbindungen

Flüssige flüchtige Verbindungen werden wie bei Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen in einem kleinen, dünnwandigen Glaskügelchen mit langem, feinem Halse abgewogen. Der letztere mißt 8 cm und wird, nachdem man die Substanz hat eintreten lassen, an seiner Spitze vor der Lampe zugeschmolzen.

Die Länge des Verbrennungsschiffchens richtet sich auch hier zweckmäßig bis zu einem gewissen Grade nach der Natur der Substanz, doch ist ein solches von 50 cm für alle Fälle brauchbar. Der innere Durchmesser desselben beträgt wieder etwa 12 mm. Da viele der hierhergehörenden Verbindungen auch schon bei ganz gelindem Erwärmen größere Mengen leicht brennbarer Dämpfe entwickeln, so ist die Anwendung einer Asbestschicht in der Regel noch wichtiger.

Die Beschickung des Rohres geschieht wie bei 1. Die Länge der Asbestschicht beträgt 20 cm. An dem dem nachher eintretenden

Sauerstoffstrome zugekehrten Ende derselben wird das Rohr nach der Füllung vor dem Geblase vorsichtig eng ausgezogen, wobei man es stets so halt, daß die Kalkschicht eine tiefere Lage hat als die Asbestschicht. Dieser verengte Teil des Rohres muß einen etwas kleineren Durchmesser haben als das zur Aufnahme der Substanz bestimmte Glaskugelhchen, darf aber doch nicht zu schwach im Glase sein. Laßt sich die Substanz ohne Anwendung einer Asbestschicht untersuchen, so gibt man dem Rohre, 20 cm — und diese leer lassend — von den der Kalkschicht benachbarten Glasstückchen oder dem Platinblech entfernt, ebenfalls in der schon erwähnten Weise eine Verengung. Diesen Zwischenraum von 20 cm, durch den auch die flüchtigsten Verbindungen weit genug von den glühenden Teilen des Rohres gehalten werden, kann man bei weniger flüchtigen auch den Umständen nach verkleinern und dann dementsprechend ein etwas kürzeres Verbiennungsrohr benutzen.

Der Rinne, welche zur Aufnahme des Rohres bestimmt ist, gibt man eine solche Lage, und zwar hier in allen Fällen, daß sie nur den Teil desselben unterstutzt, welcher die Kalkschicht und die 5 cm lange Lage von Glasstückchen oder das diese ersetzende Platinblech enthält. Der andere Teil des Rohres, in welchem die Asbestschicht oder der ihr entsprechende leer gelassene Raum sowie die zur nachherigen Aufnahme des Kugelhchens mit der Substanz bestimmte Part e sich befinden, ruht frei in dem Ofen. Man erhitzt nun die Kalkschicht sowohl wie die 5 cm lange Lage von Glasstückchen oder das Platinblech, auch einen Zentimeter der Asbestschicht selbst, zum Glühen und schiebt erst, wenn dies vollständig erreicht ist, das die Substanz enthaltende Kugelhchen so in das Rohr ein, daß es mit der zugeschmolzenen Spitze — also ohne diese vorher abzubrechen — bis an die Asbestschicht oder, falls eine solche nicht vorhanden, bis an den die Verengung des Rohres schließenden Asbestpfropfen reicht. Das Rohr wird hierauf mittels eines durchbohrten, weichen Kautschukstopfens, in welchen ein 20 cm langes, nicht zu schwaches und durch einen Kautschukschlauch mit dem Sauerstoffgasometer in Verbindung stehendes Glasrohrchen von etwa 6 mm Durchmesser eingepaßt ist, geschlossen, nachdem man schon vorher den Sauerstoffstrom in geeigneter Weise in Bewegung gesetzt hat. Die rund abgeschmolzene Spitze hat eine Öffnung von 0,5 mm.

Dadurch, daß man die nötige Menge Glycerin auf das den Sauerstoff zuführende Rohrchen gestrichen hat, laßt sich dasselbe, wovon man sich vorher überzeugt, auch bei vollkommen dichtigem Verschlusse des Verbiennungsrohres durch den Kautschukstopfen in diesem verschieben, man bewirkt daher das Abbrechen des Kugelhalses leicht durch ein Vorwärtsstoßen des Kugelhchens ¹⁾. Sobald dann im Verlaufe der Verbiennung alle Flüssigkeit das Kugelhchen verlassen hat, zeibricht man dasselbe durch das den Sauerstoff zuleitende Rohr, indem

¹⁾ Ein ähnliches Verfahren auch Seite 192 und 331

man mit demselben die Kugel bis an die Verengung des Verbrennungsrohres schiebt und dort zerdrückt. Hierdurch wird auch der kleine noch gasförmig in der Kugel zurückgebliebene Überrest der Substanz der Kalkschicht zugeführt. Das Zuleitungsrohr wird alsdann wieder zurückgezogen und schließlich, nachdem man den Sauerstoff am offenen Ende des Rohres bereits hat nachweisen können und die Substanz der Kalkschicht anscheinend zugetrieben ist, der Sicherheit wegen auch der Teil des Rohres, welcher bisher noch nicht erhitzt war, also die Asbestschicht oder der ihr entsprechende leere Zwischenraum und die die Kugelerüberreste enthaltende Stelle zum Glühen gebracht. Sobald hierauf am offenen Ende des Rohres ein Entweichen des Sauerstoffs wiederum deutlich zu erkennen ist, ist auch die Verbrennung beendet.

Das noch heiße Rohr wird hierauf, da, wo sich die Glasstücke oder das Platinblech und die Asbestschicht befinden, oder wenn eine solche nicht vorhanden, da, wo der leere Teil des Rohres beginnt, wie bei den in die vorige Abteilung gezählten Körpern durch einige darauf gebrachte Tropfen Wasser zum Springen veranlaßt. Man verfährt auch mit dem die Kalkschicht enthaltenden Teile des Rohres in allen übrigen Stücken genau so, wie dies dort auseinandergesetzt wurde.

Um auch Brom und Jod nach dieser Methode bestimmen zu können, muß man an Stelle des Atzkalks reinen Natronkalk benutzen.

Darstellung von reinem Natronkalk

In einem großen Porzellantiegel (nicht in einer Silberschale) von etwa 8—9 cm Öffnung und 7 cm Höhe loscht man 80 g zerriebenen Marmorkalk mit einer heißen Lösung von 20 g Natriumhydrat in 60 g Wasser. Nach dem Zusatze der Natronlauge rührt man sofort und schnell mit einem Glasstabe um, damit die Lauge den Kalk vollkommen gleichmäßig durchdringt, ehe dieser geloscht wird, denn tritt die Absorption des Wassers (in der angegebenen Menge) durch den Kalk früher ein, so ist die gleichmäßige Aufsaugung der Natronlauge durch denselben nicht gesichert — es kann vielmehr ein Teil Kalk ungeloscht bleiben — und eine nachherige gleichförmige Mischung ist bei der Zähigkeit der Masse nicht mehr zu erreichen. Andererseits ist aber ein größerer Zusatz von Wasser, welches doch wieder verjagt werden mußte, wenn, wie angegeben, verfahren wird, nicht erforderlich. Der erhaltene Natronkalk wird alsdann über einem Bunsenbrenner so lange erhitzt bis das Wasser ausgetrieben und die Masse vollständig fest geworden ist. Sie löst sich nach dem Eiskalten leicht aus dem Tiegel los und wird für den Gebrauch, wie für den gereinigten Atzkalk (Seite 243) angegeben, gekocht. 80 g Kalk und 20 g Natriumhydrat geben Material für etwa 8 Verbrennungen und lassen sich bequem in einem Tiegel von der angegebenen Größe verarbeiten. Der Kalk wird direkt in dem Tiegel geloscht.

Darstellung von reinem Atzkalk

Der zu verarbeitende Kalk, am besten gebrannter Marmorkalk, wird zuerst in einer Porzellanschale mit Wasser gelöscht und dann mit nur so viel chlorfreier Salpetersäure behandelt, daß noch ein kleiner Teil ungelöst, die Reaktion also stark alkalisch bleibt. Auf diese Weise scheidet man Eisen und Toneide gänzlich ab. Ohne dieselben vorher abzufiltrieren, dampft man die Flüssigkeit nunmehr über freiem Feuer so weit ein, bis der Siedepunkt auf 140° C gestiegen ist, die zum Kochen erhitzte Lösung zeigt dann an ihrer Oberfläche eine Haut von ausgeschiedenem Calciumnitrat. Diese heißgesättigte Lösung, welche nach dem Erkalten sehr zähflüssig ist, wird in ein passendes Becherglas oder Standgefäß gebracht und in demselben mit zwei Raumteilen einer Mischung von 2 Vol absolutem Alkohol und 1 Vol Äther durch Umrühren innig gemischt. Das Ganze wird nun, damit der Äther sich nicht verflüchtigt, in einen nachher zu verschließenden Kolben übergefüllt. Nach zwölf Stunden langem Stehen an einem nicht zu kalten Orte trennt man die Flüssigkeit von dem abgeschiedenen Niederschlag durch Filtration. Hierdurch werden Quatzkornner, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Eisen und Toneide vollkommen beseitigt, und die ablaufende Lösung enthält nunmehr reines salpetersaures Calcium. Dieselbe wird jetzt in einer Porzellanschale durch Abdampfen, was wieder, wenn die Schale geräumig genug, über freiem Feuer geschehen kann, ohne daß Alkohol und Äther Feuer fangen, erst von diesen befreit und zuletzt unter Umrühren vollständig eingetrocknet. Von dem so erhaltenen festen, Calciumnitrat, welches man seiner großen Zerfließlichkeit wegen in einem gut zu verschließenden Glase aufbewahrt, wird ein kleiner Teil in einen Porzellankolben gebracht und der Kolben in einem passenden Ofen, am besten wohl einem Gasofen, da man in einem solchen den ganzen Kolben übersehen kann, zum Glühen erhitzt. Sobald das salpetersaure Calcium zersetzt ist, sobald also die Gasentwicklung aufhört, wird eine neue Quantität desselben eingefüllt und so fort. Nachdem in dieser Weise sämtliches Calciumnitrat in Atzkalk verwandelt ist, wird der Kolben nach genügendem Erkalten zur Erlangung des Inhaltes zerschlagen. Der gewonnene Atzkalk wird vollständig von den anhaftenden Porzellanscheiben befreit, und in sehr kleinen Teilen, denn sonst erhält man zu viel Pulver, zu Körnern von 5 mm Durchmesser zerstoßen.

Um auch das Chlor zu entfernen, lost man den Kalk zuerst wiederum in Salpetersäure, konzentriert die Lösung durch Eindampfen und fällt nun mit einer ebenfalls konzentrierten Lösung von Ammoniumcarbonat in einem geräumigen Becherglase oder, bei der Verarbeitung größerer Kalkmengen, in einem hohen, großen Standgefäße aus. Das Calciumcarbonat wird nun durch Dekantieren mit destilliertem, chlorfreiem Wasser, unter gründlichem Umrühren nach dem jedesmaligen neuen Aufgießen desselben so lange gewaschen, bis die

letzten Waschwasser — welche man, damit die Reaktion nicht durch allzu große Verdünnung der Flüssigkeit an Schärfe verliert, nur in kleinen Mengen anwendet — mit Silberlösung geprüft, nicht mehr die geringste Reaktion auf Chlor erkennen lassen. Dieser Punkt wird schnell erreicht, da sich das Calciumcarbonat ausgezeichnet absetzt. Wenn der Kalk vollkommen von Chlor befreit ist, löst man ihn von neuem in der Weise in chlorfreier Salpetersäure, daß ein kleiner Teil unzersetzt bleibt, um Eisen und Tonerde abzuscheiden. Ebenso verdampft man die Lösung wieder bis zum Siedepunkte 140°C und verfährt zur Beseitigung der übrigen Verunreinigungen in allen Stücken wie oben auseinander gesetzt wurde.

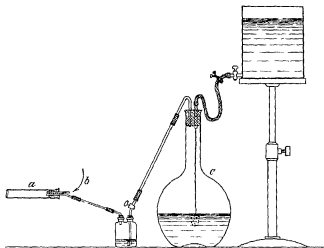


Fig 136

Man kann nach dem Brügelmannschen Verfahren auch gasförmige Schwefelverbindungen, z. B. auch den Schwefelgehalt des Leuchtgases bestimmen.

Befolgende Abbildung (Fig 136) zeigt den zusammengesetzten Apparat, a ist das Verbrennungsrohr, b das Sauerstoffzuführungsrohr, c der das Leuchtgas enthaltende graduierte Gasometer.

3. Maßanalytische Bestimmung der Schwefelsäure

a) Nach Brügelmann ¹⁾

Die schwefelsaurehaltige Flüssigkeit wird siedend mit $\frac{1}{6}$ -Chlorbariumlösung titriert und zur Erkennung der Endreaktion vermittels eines kleinen Heberfilters a (Fig 137) von Zeit zu Zeit eine Probe der Flüssigkeit klar abgezogen und mit ein paar Tropfen Chlor-

¹⁾ Z anal 16, 10 (1877) — Vgl. Wildestein, Z anal 1, 431 (1862)

bariumlösung aus der Burette geprüft. Das Hebefilter wird auf dem Rande des Becherglases hangend in die heiße Flüssigkeit eingeführt, nachdem man es vorher mit heißem Wasser ganz angefüllt hat. Dies kann vorteilhaft und ohne Gefahr für eine Verletzung des Hebefilters,

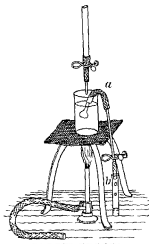


Fig. 137

unter Anwendung von nur sehr wenig heißem Wasser, durch vorsichtiges Saugen mit dem Munde geschehen, namentlich wenn der zum Überbinden der Trichter-glocke dienende, das Filterpapier einschließende Baumwollstoff dicht genug ist. Die Biegung des Hebers besteht aus einem Stück Kautschukschlauch, ebenso das Ende des aus dem Glase hervorragenden Heber-armes. Die Strecke von a—b beträgt etwa 18—20 cm.

Das anzuwendende Becherglas hat einen Inhalt von etwa 250 ccm, die Öffnung des kleinen Saugfilters beträgt nur etwa 15 cm im Durchmesser, und der ganzen Saugvorrichtung gibt man eine solche Dimension, daß sie nicht über 15 ccm Flüssigkeit faßt.

Man wird, wenn Bestimmungen von nicht annähernd bekannten Schwefelsäuremengen vorliegen, oft vorteilhaft so verfahren, daß man zuerst in einem Teile bloß annähernd, etwa auf 1 ccm mit $\frac{1}{10}$ - (oder auch $\frac{1}{5}$ -) Lösung titriert und den Versuch hierauf in einem zweiten Teile mit $\frac{1}{5}$ -Lösung beendet, oder daß man von vornherein etwas mehr $\frac{1}{5}$ -Chlorbariumlösung als nötig zusetzt und dann mit gleichwertiger Schwefelsäurelösung zurücktitriert.

Die $\frac{1}{5}$ -Chlorbariumlösung, enthaltend 24,437 g $\text{BaCl}_2 + 2 \text{aq}$ im Liter, entspricht auf 0,1 ccm nur 0,0008 Schwefelsäure (oder 0,00028 Schwefel), bis auf 0,1 ccm kann man aber mit Sicherheit titrieren. Die Genauigkeit der Schwefelsäurebestimmungen in der angegebenen Form ist denn auch, verglichen mit den entsprechenden auf gewichtsanalytischem Wege erhaltenen Bestimmungen, eine vollkommen genüge.

b) Methode von Tarugi und Bianchi¹⁾

Die Verfasser haben die Beobachtung gemacht, daß, wenn man die trübe Flüssigkeit, welche den Niederschlag von Bariumsulfat enthält, in einem engen Rohre mittels Druck steigen läßt, eine fast momentane Klärung dieser Flüssigkeit eintritt. Diese Methode kann nicht bloß zur Klärung der Flüssigkeiten, welche Bariumsulfat enthalten, sondern auch zur titrimetischen Bestimmung des Bariums oder der

¹⁾ Gazz. 36, I, 347 (1906) — Z. anorg. 20, 1111 (1907)

Schwefelsäure dienen. Zu diesem Zwecke kann man folgenden Apparat anwenden (Fig 138). Der Kolben A faßt 300 ccm und ist mit einem mit drei Röhren versehenen Pfropfen B geschlossen. Das Rohr C, welches als Manometer dient, ist U förmig und enthält Quecksilber, L, welches einen Durchmesser von 5 mm besitzt, ist mit dem Trichter E mittels des Gummischlauches G, welcher mit dem Quetschhahn F geschlossen werden kann, versehen. Das dritte Rohr ist mit einem glasernen Hahne D und dem Gummischlauche H versehen. In den Kolben A wird in B die Sulfatlosung eingefüllt, es muß stets so viel genommen werden, daß L in die Lösung selbst eintaucht. Durch E und L läßt man aus einer Burette eine $\frac{n}{10}$ -Bariumchloridlosung eintropfen. Man wäscht den Trichter E mit destilliertem Wasser, und mittels des Schlauches H bläst man, so daß die Flüssigkeit in dem Rohre L steigt und die an den Wänden hangegebliebenen Tropfen mitnimmt.

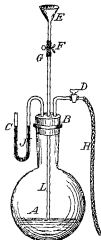


Fig 138

Man erwärmt dann auf 70–80° und schließt beide Röhre. Durch den entstehenden Druck steigt die Flüssigkeit in L. Hat die Absetzung vollständig stattgefunden, so erhält man eine klare Lösung, anderenfalls noch eine trübe. Wenn man die Bariumlösung durch eine Burette tropfenweise hinzufügt, und in genannter Weise arbeitet, kann man leicht den richtigen Punkt treffen und bequem und schnell den Gehalt an Schwefelsäure (bzw. an Barium) ermitteln.

2. Methode von Barlow¹⁾

Diese Methode ist auf einem von Berthelot²⁾ angegebenen Verfahren aufgebaut und namentlich für die Analyse von Pflanzen- oder Tierstoffen geeignet.

Ein Rohr (Fig 139) aus böhmischem schwer schmelzbarem Glase von gegen 70 cm Länge und 1,5 cm Durchmesser ist an einem Ende ausgezogen und nach unten gebogen. Ungefähr 30 cm von diesem Ende entfernt ist eine böhmische Röhre von 6–7 mm Durchmesser seitlich angeschmolzen, der Teil der weiteren Röhre zwischen dem angeschmolzenen und dem ausgezogenen Ende enthält kohlensaures Natrium oder „Sodaquarz“ (s. u.), der Teil zwischen der seitlichen Röhre und dem nicht ausgezogenen Ende dient zur Aufnahme des oder der Porzellanschiffchen mit der zu verbrennenden Substanz. Durch den dieses Ende des Rohres schließenden Kork und über die

¹⁾ Tollens, Journ. Landw. 26, 289 (1903). — Barlow, Am. Soc. 26, 341 (1904).

²⁾ Chimie Végétale et Agricole, 4, Kap. 4.

zu verbrennende Substanz kann man nach Beheben Kohlendioxyd oder Sauerstoff leiten, in das enge, an die Mitte des Hauptloches gelotete Rohr wird ebenfalls Sauerstoff geleitet, und passende Verzweigungsrohren samt Schraubenquetschhahnen erlauben, den Sauerstoff nach Belieben dorthin zu leiten, wo man ihn braucht. Eingeschaltete kleine Kugelrohren mit etwas Wasser zeigen die Schnelligkeit der Gasströme an. In Berührung mit dem erhitzten Natriumcarbonat oder dem Sodaquarz und der davor befindlichen Platinspirale findet die Verbrennung der Dämpfe vollständig statt.

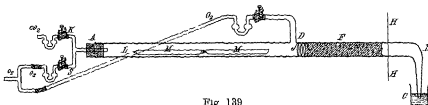


Fig. 139

Darstellung des Absorptionsmittels für die Schwefelsäure

Reiner Quarz, welcher zu Stückchen von 1–2 mm Größe zerstoßen ist, wird mit 3–4 g reinem Natriumcarbonat und etwas Wasser in einer Schale gemischt und das Gemenge unter Umrühren über einer Spirituslampe eingetrocknet. Von diesem „Sodaquarz“ wird eine Schicht von 12–20 cm eingebracht, diese Schicht wird an einer Seite durch ein rundes Platinsiebchen, an der anderen, den Dämpfen zugewandten Seite durch einen längeren, spiralig gebogenen Platindraht zusammengehalten.

Die Vorderseite der Platinspirale soll sich direkt unter der Öffnung der Seitenröhre D befinden. Die Röhre wird jetzt in den kalten Ofen gelegt, das Schiffchen mit der abgewogenen Substanz eingeführt und der Kork A mit der T-Röhre KS eingefügt. Die zu verbrennende Substanz ist bequem in ein oder zwei langen Porzellanschiffchen enthalten. Solche 14 cm lange und 1 cm weite Schiffchen aus feinstem Meißner Porzellan sind leicht zu erhalten. Zu größeren Substanzmengen, welche selten erforderlich sind, kann die Substanz in einen Zylinder aus reinem Filterpapier, welcher im Durchmesser etwas kleiner ist, als die Röhre, gefüllt werden, die Enden des Zylinders sind zusammengedreht und das Ganze wird in die gehörige Lage versetzt. Das Papier brennt ab und stört die Verbrennung nicht. Der Gebrauch der Schiffchen bildet indes den beträchtlichen Vorteil, daß Aschebestimmungen zugleich mit den Verbrennungen vorgenommen werden können. In beiden Fällen muß in der Verbrennungsröhre zwischen der Substanz und der Platinspirale bei E ein ca. 4–6 cm langer leerer Raum gelassen werden. Dies ist unumgänglich notwendig, wie aus einigen Zeilen weiter unten zu ersehen ist. Ein Sicherheitsbecherglas mit ein wenig Wasser ist bei C aufgestellt, um eine Probe

bezüglich der Vollständigkeit der Absorption zu erlauben (Es mag bemerkt werden, daß sich hier bei der beschriebenen Methode in keinem einzigen Falle die geringste Spur von Schwefel zeigte.)

Die Seitenrohre D ist mit einer Sauerstoffleitung verbunden und ebenso die Rohre K und S mit Kohlendioxyd- bzw. Sauerstoffzufuhr.

Alle diese Gasströme streichen durch kleine Waschflaschen oder -kugeln, um die Stromstärke sichtbar zu machen, und werden durch metallene Schraubenklammern auf kleinen Gummischlauchstücken reguliert. Um Unannehmlichkeiten durch unnötige Erhitzung der sauerstoffregulierenden Schraubenklammern zu vermeiden, empfiehlt es sich, eine doppelte Schicht Asbestpapier über die Seitenstange des Ofens zu legen. Die Biegung bei D kann gleichfalls ähnlich geschützt werden, obwohl es nicht unbedingt notwendig ist. Der Teil der Rohre bei dem Kork darf nicht erhitzt werden und muß, um die Verkohlung des Korkes zu verhüten, frei von jeder Stütze gehalten sein.

Ausführung der Verbiennung

Nachdem alles wie oben beschrieben geordnet ist, werden die den Sauerstoffstrom regulierenden Klammern S und D geschlossen. Ein langsamer Kohlendioxydstrom wird durch K hindurchgeleitet und der Teil der Rohre von D—H zu schwacher Rotglut erhitzt. Es empfiehlt sich, die Temperatur bei D ein wenig höher zu haben als bei H und sie allmählich die Rohre entlang von D nach H zu verringern. Bei H ist eine Temperatur unterhalb Rotglut zu erhalten. (So ist man sicher, daß, wenn die Temperatur bei D während der Verbiennung hoch, ja sogar ganz übermäßig hoch ansteigt, die Gase dessenungeachtet auf eine genügend große Schicht absorbierenden Materials in der richtigen Temperatur stoßen, bevor sie die Rohre verlassen.) Wenn der Teil DH heiß ist, wird ein sehr langsamer Sauerstoffstrom durch D zugeführt, während der Kohlendioxydstrom unverändert gelassen bleibt. Die Erhitzung wird jetzt sehr allmählich von D nach dem Schiffchen M weitergeführt. Ein Brenner, welcher ausreicht, jede Rückdestillation zu verhindern, wird bei L angezündet. Im Augenblicke, wo die Substanz im vordern Teile des Schiffchens zu verkohlen anfangt, wird der Sauerstoffstrom durch D vergrößert. Nach kurzer Zeit, gewöhnlich nach einigen Sekunden, beginnt die Platinspirale bei D zu glühen, die Gase von M entzünden sich in dem Überschusse des Sauerstoffs und verbiennen mit kleiner Flamme bei oder in der Nähe der Spule. Am besten ist es, anfangs einen ziemlich starken Sauerstoffstrom durch D gehen zu lassen, nachdem die Gase sich einmal entzündet haben, ist die Regulierung des Stromes bei D eine leichte Sache, indem die Lage und Gestalt der Flammenscheibe selbst den Zustand der Dinge anzeigen.

In der Fig 140 zeigt die Linie a b im Durchschnitt die von der Flamme eingenommene Lage, wenn die zugeführte Sauerstoffmenge

gehörig geregelt ist. Wenn die Flamme vertikal wird und nach der Substanz zu fortschreitet, indem sie z. B. die Lage EF annimmt, so wird ein nutzloser Überschuß von Sauerstoff gebraucht. Anderer-

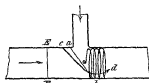


Fig. 140

seits, wenn der Sauerstoff nicht ausreicht, nimmt die Flamme eine solche geneigte Randlage, wie die durch c d dargestellte ein. In diesem Falle beginnt der niedrigere Rand zu flackern, die Flamme wird rußig und Kohle lagert sich auf den naherliegenden Teilen des kohlen-sauren Natriums ab, wobei jedoch die Kohle fast augenblicklich verschwindet, wenn

man die Sauerstoffzufuhr zeitweilig vergrößert. Eine Sauerstoffzufuhr, welche eben die Ablagerung von Kohle verhindert, ist genügend.

Von diesem Moment an scheidet die Verbrennung fast automatisch fort. Die Hitze wird allmählich nach dem vorderen (Kork-) Ende des Rohrs geleitet. Hohe Temperatur ist nicht notwendig und sollte vermieden werden. Alles, was man in dieser Zeit erreicht, ist die vollständige Verkohlung der Substanz, und diese findet unterhalb der Rotglut statt. Die Verkohlungsprodukte werden von dem Kohlendioxydstrome, der jetzt verlangsamt werden kann, nach der Flamme fortgeführt.

Es ist ersichtlich, daß Explosionen nicht stattfinden können, weil die verbrennbaren Verkohlungsprodukte immer mit einer solchen Menge Kohlendioxyd gemischt sind, daß jede Explosion mit dem Sauerstoff verhindert wird. In der Tat hat Bailow niemals solche explosive Mischungen erhalten, wenn er auf diese Weise arbeitete. (Während einer Verbrennung von Erbsen wurde ein Versuch gemacht, Luft anstatt Kohlendioxyd zu verwenden. Das Resultat war eine Reihe kleiner Explosionen. Der Gebrauch von Kohlendioxyd ist daher unentbehrlich.)

Die Verkohlung muß langsam erfolgen, und es muß für überschüssigen Sauerstoff gesorgt werden.

Wenn die ganze Substanz verkohlt ist, nimmt die Flamme allmählich eine vertikale Stellung ein (EF) und scheidet langsam nach dem Schiffchen fort. Sucht man sie jetzt durch Verringerung der Sauerstoffzufuhr nach a b zurückzuleiten, so wird auch die Flamme kleiner, sie flackert und erlischt. In diesem Augenblicke werden die Brenner auf der Strecke DL (Fig. 139) höher gedreht, die Kohlendioxydzufuhr abgestellt und ein Sauerstoffstrom durch S geleitet, während der Sauerstoffstrom bei D vermindert, aber nicht vollständig abgestellt wird. Hat die Kohle eine gehörige Temperatur gewonnen, so entzündet sich das Ende bei A im Sauerstoffe, und die Masse gerät allmählich von A nach D zu ins Glühen. (Bei manchen Substanzen beginnt das Glühen bei sehr niedriger Temperatur, anscheinend unterhalb Rotglut, und das Verbrennen der verkohnten Masse wie auch der auf der Rohrwand neben dem Schiffchen abgelagerten Kohle findet sehr schnell statt. Andere Substanzen, wie

z. B. Casen, erfordern eine höhere Temperatur) Wenn die Kohle ganz verbrannt ist, wird die Sauerstoffzufuhr bei D ausgesetzt, die bei S vermindert, und die Temperatur wird allmählich während 10 Minuten verringert. Darauf werden die Brenner ausgelöscht, der Sauerstoff abgestellt, und die Rohre erkaltet in einem langsamen Kohlendioxydstrome.

Die ganze Operation ist in 20—30 Minuten bis höchstens (Eiweißkörper) einer Stunde beendet, und ist sehr leicht zu leiten. Der Sodaquaiz halt jede Spur Schwefelsäure zurück. Nach beendeter Verbrennung wird das Schiffchen mit der darin befindlichen Asche herausgezogen und dann der Sodaquaiz samt den Platindraht und -sieben in eine Porzellanschale gebracht. Das Rohr wird gut ausgespült, das Waschwasser zu dem Sodaquaiz gebracht, letzterer wird unter einer aufgelegten Uhenschale mit Wasser und verdünnter Salzsäure übergossen. Auf der Spiritusflamme wird die Masse eingetrocknet, dann auf 110° erhitzt, mit Salzsäure angerührt und mit Wasser ausgewaschen. Die Flüssigkeit wird dann mit Chlorbarium gefällt. Auf diese Weise erhält man den flüchtigen Schwefel oder die flüchtige Schwefelsäure, beim Lösen oder Extrahieren der Asche erhält man auf gleiche Weise die nicht flüchtige Schwefelsäure.

C. Methoden der Oxydation auf nassem Wege.

1. Methode von Carius

Das Wesentliche über dieses Verfahren ist schon S 210f mitgeteilt. Natürlich entfällt hier der Zusatz von Silbernitrat, im übrigen wird wie zur Halogenbestimmung vorgegangen.

Wie schon Carius bemerkt,¹⁾ sind chlorhaltige Substanzen besonders leicht oxydierbar.

Angeli²⁾, welcher diese Beobachtung bestätigt, empfiehlt daher den Zusatz von einigen Tropfen reinen Broms zu der Salpetersäure (sp. Gew. = 1.52). Es wird dadurch die Temperatur, bei welcher vollkommene Zersetzung eintritt, wesentlich herabgesetzt und die Reaktion beschleunigt.

Schon Carius hatte zur Reaktionserleichterung Zusatz von Chromsäure empfohlen, die später durch Erwärmen mit Alkohol zerstört wird.

Manchmal begegnet die Ausführung der Methode Schwierigkeiten.

Es muß dann viele Stunden lang auf 300° und höher erhitzt werden,³⁾ bei gewissen Sulfosäuren (Phenanthrensulfosäuren) genügt aber auch dies nicht zur Aufschließung der Substanz.⁴⁾ Solche

¹⁾ Ann. 116, 19 (1860) — Ann. 136, 129 (1865)

²⁾ Gazz. 21, (2), 163 (1891)

³⁾ Wohl, Schafer und Thiele, B. 38, 4160 (1905)

⁴⁾ Schmidt und Junghans, B. 37, 3565, Ann. (1904)

Substanzen analysiert man dann etwa nach Brugelmann¹⁾ oder noch besser nach Gasparini (siehe S 243)

Thiophenderivate²⁾ geben zu Explosionen Anlaß Auch Thiohainstoffe (über deren Analyse siehe S 932) verursachen nach Lowenstamm³⁾ Schwierigkeiten

Die Oxydationswirkung der Salpetersäure ist hier eine außerordentlich energische Im geschlossenen Rohre geht die Reaktion schon in der Kälte unter Feuererscheinung und heftigster Entwicklung roter Dämpfe vor sich, gleichzeitig tritt starke Erwärmung ein Man hute sich deswegen, die Substanz mit der Säure in Berührung zu bringen, solange das Rohr nicht im Ofen liegt, auch nehme man, um jede Berührung auszuschließen, möglichst lange Wagerohren

Apitzsch⁴⁾ behauptet, in einem Falle 8 Stunden auf mindestens 500° erhitzt zu haben Derartig hohe Temperaturen hält aber doch wohl kein Rohr aus

Schwefelhaltige Calcium- oder Bariumsalze können nicht gut nach dieser Methode analysiert werden, man schließt sie nach Kauffler⁵⁾ am besten mit Soda und Salpeter auf Im phenyl und naphthylcarbitiosäuren Blei bestimmt aber Pohl den Schwefel nach der Aufschließung mittels Salpetersäure als Bleisulfat⁶⁾

Nach Kochs⁷⁾ ist in den Eiweißstoffen die Schwefelbestimmung nach Carius nicht durchführbar Wird die Temperatur zu niedrig gehalten so bleibt die Oxydation unvollständig, steigert man sie, so zerspringen die Röhren

2. Methode von Messinger.⁸⁾

Sind die Schwefelverbindungen nicht sehr flüchtig, so kann in den meisten Fällen — Sulfone sind auf diese Art im allgemeinen nicht analysierbar — die Oxydation in einer alkalischen Permanganatlosung oder mit saurem chromsaurem Kalium und Salzsäure ausgeführt werden Will man die der Schwefelsäurebestimmung hinderlichen Kaliumsalze ausschließen, so ersetzt man das saure Kaliumchromat durch Chromsäure, welche durch wiederholtes Anskystallisieren aus konzentrierter Salpetersäure und Absaugen frei von Schwefelsäure erhalten werden kann

1 Die abgewogene Schwefelverbindung wird mit $1\frac{1}{2}$ —2 g übermangan-saurem Kalium und $\frac{1}{2}$ g reinem Kaliumhydroxyd in einen Kolben von 500 ccm Inhalt gebracht, den man mit einem aufrecht-

¹⁾ Bistrzycki und Mauion, B 40, 4373, 4375 (1907)

²⁾ Schwalbe, B 38, 2209 (1905)

³⁾ Das Berlin, S 15, Ann 3 (1901) — Siehe auch V J Meyer, Diss Berlin, S 36, Ann 1 (1905) und Großmann, Ch Ztg 31, 1198 (1907)

⁴⁾ B 37, 1604 (1904)

⁵⁾ Privatmitteilung

⁶⁾ Diss Berlin, S 19, 30 (1907)

⁷⁾ Erg Heft z Centr-Bl f allg Gesundh Pflege 2, 171 (1886)

⁸⁾ B 21, 2914 (1888) — Wagner, Ch Ztg 14, 269 (1890) — Schlicht, Z anal 30, 665 (1891) — Dircks, Landw Vers -Stat 28, 179 (1881)

stehenden Kuhllei verbindet. Durch die obere Mundung des Kuhlreis werden 25–30 ccm Wasser in den Kolben gegossen und hierauf 2–3 Stunden erhitzt. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit, die nach Beendigung der Oxydation noch rot gefärbt sein muß, wird nach und nach konzentrierte Salzsäure durch den Kuhlrei gegossen und nach beendeter Gasentwicklung so lange erwärmt, bis die Flüssigkeit klar erscheint. Man füllt nun den Inhalt des Kolbens in ein Becherglas über und fällt die Schwefelsäure mit Chlorbarium.

In manchen Fällen erhält man durch tagelanges (8 Tage) Stehenlassen der Substanz mit der alkalischen Permanganatlösung ohne zu Erwärmen bessere Resultate¹⁾

2. Wendet man zur Oxydation saures chromsaures Kalium und Salzsäure an (es genügen 2–3 g Bichromat und 20–25 ccm Salzsäure, 2 Teile konzentrierte Salzsäure und 1 Teil Wasser), so wird die Operation ebenfalls mit Rückflußkühllei ausgeführt und etwa 2 Stunden lang erhitzt. Nach beendeter Zersetzung fügt man noch einige Tropfen Alkohol hinzu, entfernt den Kuhlrei, erhitzt bis zum Verschwinden des Aldehydgeruches, verdünnt, und fällt mit Chlorbarium.

3. Pozzi Escot²⁾ oxydiert mit naszierendem Chromylchlorid aus trockener Chromsäure und konzentrierter Salzsäure

3. Schwefelbestimmung auf elektrolytischem Wege³⁾

Bei allen diesen Oxydationen zu verwendende Strom muß Gleichstrom sein (bei Wechselstrom geht etwas Platin in die Lösung über)⁴⁾ mit einer Spannung von 8–10 Volt. Die Art der Zuleitung des Stromes ist stets die gleiche. Eine Doppelklemme trägt an einem Ende einen zu einem Haken gebogenen Silberdraht, am anderen den Stromzuleitungsdraht. Man hat nichts weiter zu tun, als die Klemmen mittels der Haken in die Ösen der Platindrähte einzuhängen.

Die beiden Ausführungsformen der Apparate besitzen ein geschmolzene Elektroden und unterscheiden sich dadurch, daß sie ein oder zwei Oxydationsgefäße besitzen. Der einfache Apparat (Fig. 141) mit einem Zersetzungsgefäße wird je nach dem Verwendungszweck in zwei Größen ausgeführt. Die kleinere, die zur Bestimmung des Schwefels in nicht flüchtigen, organischen Substanzen zu empfehlen ist, besteht aus einem zylindrischen Rohre mit zwei am Boden eingeschmolzenen Platinelektroden, deren äußere Drähte zu Ösen gebogen sind. Die untere Elektrode, die man als Anode wirken läßt, ist konvex, damit die Gasblasen, die sich dort ansammeln, beim Auf-

¹⁾ Lenz, Z. anal. **34**, 39 (1895).

²⁾ Rev. gén. de Chim. pure et appl. **7**, 240 (1904).

³⁾ Gasparini und Savini, Gazz. **37**, (2), 437 (1907). — Gasparini, Ch. Ztg. **31**, Nr. 51 (1907). Siehe auch S. 319. Die Bestimmungsmethode kann auch bei Phosphor, Quecksilber usw. angewendet werden. Die Apparate sind von Martin Wallach Nachfolger, Kassel, zu beziehen.

⁴⁾ E. Ruor, Z. phys. **44**, 81 (1903).

steigen die Flüssigkeit durchmischen. In die Halsöffnung des Gefäßes ist ein gebogenes Rohr eingeschlossen, an das auf einer Seite ein Trichter mit Hahn, auf der anderen ein Kugelrohr angeschmolzen ist. Das Ganze wird auf einem geeigneten Gestell befestigt.

In den Trichter bringt man konzentrierte Salpetersäure (142), die man dann vorsichtig tropfenweise auf die zu oxydierende Substanz fallen läßt. Im Ganzen gibt man nicht mehr Salpetersäure als bis 2—3 cm über der oberen Elektrode. In das Kugelrohr dagegen bringt man Wasser, welches einen doppelten Zweck hat. Erstens hält es die Salpetersäuredämpfe fast vollständig zurück (es entweicht nur etwas Stickstoffdioxid), so daß der Apparat während des Betriebes keine erste Belastung verursacht, zweitens hält es

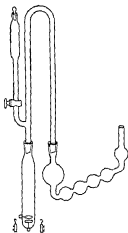


Fig. 141

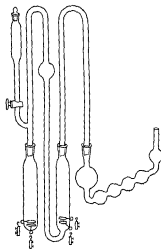


Fig. 142

bei den Bestimmungen von Schwefel, Phosphor usw. kleine Mengen von Schwefelsäure, Phosphorsäure usw., die von den gasförmigen Produkten der Elektrolyse mitgerissen werden konnten, zurück. Die Wägung der Substanz kann im Zersetzungsgefäße selbst ausgeführt werden, wobei nur darauf zu achten ist, daß nichts davon an dem Schliffstücke hängen bleibt. Der kleinere Apparat hat etwa 75 ccm, der größere 200 ccm Inhalt. Dieser größere Apparat dient besonders zur Analyse von Wein, Getreide, Düngemitteln usw., sowie auch für toxikologische Untersuchungen.

Der Doppelapparat (Fig. 142) unterscheidet sich von dem vorstehend beschriebenen durch das Vorhandensein eines zweiten Rohres, welches dem ersten ähnlich ist und durch welches die Salpetersäuredämpfe hindurchgehen müssen, ehe sie zu den mit Wasser gefüllten Kugelrohren gelangen. Er ist zur Untersuchung flüchtiger Substanzen bestimmt (Thiophen, Senfol, Allylsulfid, Petroleum usw.).

Falls ein Teil der Substanz sich der Oxydation im ersten Rohre entzieht, wird er im zweiten Rohre oxydiert, in das man vorher 10 bis 15 cm rauchende Salpetersäure bringt. Die vier Pole des Apparates schaltet man nebeneinander. Die Einfüllung der Substanz in das erste Rohr geschieht entweder direkt oder vermittels eines kurzen Glasrohrchens.

Die Dauer der Bestimmung beträgt im Maximum 5—6 Stunden.

Man entleert dann den Apparat und bestimmt die Schwefelsäure entweder in üblicher Weise gravimetisch oder noch einfacher so, daß man erst zur Vertheilung der Salpetersäure wiederholt mit verdünnter Salzsäure, dann zur Entfernung der Salzsäure wiederholt mit Wasser eindampft, wieder verdünnt und direkt titriert.

D. Bestimmung des „bleischwarzenden“ Schwefels.¹⁾

Manche schwefelhaltige Substanzen, und zwar stets solche, bei denen der Schwefel sich nicht in direkter Bindung mit Sauerstoff befindet, geben beim Kochen mit Lauge Schwefelalkali, das durch Bleisalze oder Wismutoxyd in Schwefelmetall übergeführt werden kann.

Kruger hat für das qualitative Verhalten der Substanzen folgende Sätze aufgestellt:

1 Während die Mercaptane $\equiv \text{C-SH}$ im allgemeinen von wasserigen Alkalien nicht angegriffen werden, tritt Zersetzung unter Bildung von Schwefelmetall ein, wenn an den Kohlenstoff direkt Sauerstoff (Thioäuren) oder eine NH_2 -Gruppe (Cystein) gebunden ist.

2 Verbindungen der Form $\equiv \text{C}=\text{S}$ zersetzen sich, soweit bekannt, mit Alkalien unter Bildung von Schwefelmetall.

3 Diejenigen Verbindungen, in welchen der Schwefel zwei C-Atome verknüpft $\equiv \text{C}-\text{S}-\text{C} \equiv$, sind zum Theile unangreifbar für wässrige Alkalien, zum Theile werden sie zersetzt, jedoch stets ohne Bildung von Schwefelmetall.

4 Verbindungen der Form $\equiv \text{C}-\text{S}-\text{S}-\text{C} \equiv$ scheinen im allgemeinen unter Bildung von Schwefelwasserstoff zersetzt zu werden, falls jedoch der Kohlenstoff mit Sauerstoff verbunden ist, unangreifbar zu sein.

¹⁾ Mulder, Bezel Jahresb. 18, 534 (1837), 19, 639 (1838), 27, 512 (1846) — Liebig, Ann. 57, 129, 131 (1846) — Ruling, Ann. 57, 301, 315, 317 (1846) — Laskowski, Ann. 58, 129 (1846) — Mulder, Scheik. Onderzoek 8, 367 (1846), 4, 195 (1847) — De Vrij, Ann. 61, 248 (1847) — Fleitmann, Ann. 61, 121 (1847), 66, 380 (1848) — Mulder, J. pr. (1), 44, 438 (1848) — Nasse, Pflüg. 8 (1874) — Danilevsky, Z. physiol. 7, 427 (1883) — Baumann und Goldmann, Z. physiol. 12, 257 (1888) — Kruger, Pflüg. 43, 244 (1888) — Malerba, Rend. Acc. delle scienze Napoli (2), 8, 59 (1894) — Suter, Z. physiol. 20, 564 (1895) — Diechsel, C. f. Physiol. 10, 529 (1896) — Gurber und Schenk, Leitf. d. Physiol. 1897, S. 23 — Middeldorf, Verh. phys. med. Ges. Würzburg, N. F. 31, 43 (1898) — Schulz, Z. physiol. 25, 16 (1898) — Osborne, Stud. res. lab. Conn., agr. exp. stat. 1900, S. 467 — Morner, Z. physiol. 34, 210 (1901) — Sertz, Z. physiol. 38, 323 (1903) — Bailey und Randolph, B. 41, 2494 (1908).

Die quantitative Bestimmung des „bleischwarzenden“ oder „locketen“ Schwefels und sein Mengenverhältnis zum „oxydierten“ — wie man früher unrichtig sagte — oder „festgebundenen“ genauer, nach Schulz, zum „durch Alkali nicht abspaltbaren“ Schwefel hat für die Eiweißchemie eine gewisse Bedeutung.

Bei der quantitativen Bestimmung des bleischwarzenden Schwefels ist, entweder durch Kochen im Leuchtgasstrome, oder unter Zusatz von Zink, oder bei geeigneter Versuchsanordnung durch den reichlich entwickelten Wasserdampf, die nachträgliche Oxydation durch den Luftsauerstoff auszuschließen.

Mörner geht folgendermaßen vor:

Die Substanz wird mit 50 g Natriumhydroxyd, 10 g Bleiacetat und 200 ccm Wasser nach Zusatz von einem ganz kleinen Stückchen Zink gekocht. Das Kochen geschieht auf dem Drahtnetze in einem Kolben aus Jenaglas, von welchem ein nicht zu weites Ableitungsröhr zu einem Rückflußkühler führt. Zur Verbindung werden Korkstopfen benutzt. Das Kochen wird 8–10 Stunden fortgesetzt. Der Einwirkung der Luft wird durch lebhaftes Entwicklung von Wasserdampf vorgebeugt, der Zinkzusatz bewirkt nur, ein ruhiges Kochen der alkalischen Flüssigkeit zu ermöglichen.

Nach einigen Autoren ist die Verwendung von frisch gefalltem Wismutoxyd vorzuziehen.

Das Metall muß jedenfalls in reichlichem Überschuße vorhanden sein.

Zur Schwefelbestimmung sammelt man den Niederschlag auf einem gehärteten oder einem Asbestfilter, wäscht möglichst rasch mit sehr verdünnter Natronlauge, bis das Filtrat schwefelsäurefrei und die Mutterlauge entfernt ist, was im allgemeinen leicht und in kurzer Zeit geschehen kann.

Dann wird der Niederschlag nach Zusatz von Salpetersäure mit Bromwasser oxydiert (das Zinkstückchen für sich in Salpetersäure gelöst und mit der übrigen Lösung vereinigt). Nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade wird mit reinem Natriumcarbonat und etwas Wasser aufgenommen, in einen Silber oder Nickelriegel übergeführt, eingetrocknet und dann die nitrathaltige Masse über der Weingeistlampe erhitzt. Darauf wird mit Wasser ausgelaugt, das Ungelöste noch einmal mit Natriumcarbonatlösung erwärmt und dann mit Wasser ausgewaschen. Das Filtrat wird mit Bromwasser versetzt mit reiner Salzsäure übersättigt und auf dem Wasserbade eingetrocknet.

Der Abdampfrückstand wird mit nicht zu wenig Salzsäure und Wasser behandelt,¹⁾ das Filtrat mit Bariumchlorid gefällt usw.

Bei Gegenwart von Blei ist das geglühte Bariumsulfat gelblich, durch Umschmelzen mit Soda kann das Blei entfernt werden.

¹⁾ Die zurückbleibende Kieselsäure ist mit Schwefelammonium auf Blei zu prüfen.

Kritik der Methoden zur Schwefelbestimmung

Für feste und flüssige, nicht allzu flüchtige Substanzen kommt in erster Linie die sehr bequeme und recht genaue Methode von Asboth in Betracht.

Flüchtigere Substanzen wird man am besten nach Carius oder Gasparini oxydieren. Die Methoden von Biugelmann und Liebig-Du Ménil sind namentlich dann von Wert, wenn größere Substanzmengen mit geringem Schwefel-Gehalt, z. B. Pflanzenteile, zur Untersuchung kommen.

Über die in ihrem Prinzip so überaus elegante Methode von Dennstedt fehlen zurzeit noch weitere Erfahrungen.

Auf das Leuchtgas als Fehlerquelle ist bei den Methoden, nach welchen im Tiegel eintzt wird, entsprechend Rücksicht zu nehmen (blinde Probe).

Faktorentabelle

Gefunden	Gesucht	Faktor	2	3	4	5
BaSO ₄ = 233,5	S = 32,1	0,13733	0,27465	0,41198	0,54930	0,68063
	6	7	8	9	log	
	0,82395	0,96128	1,09860	1,23593	0,13775 — 1	

Fünfter Abschnitt

Bestimmung der übrigen Elemente, welche in organische Substanzen eingeführt werden können.

1. Aluminium Al = 27,1

Da die Verbindungen des Aluminiums im allgemeinen nicht flüchtig sind, gelingt der Nachweis und die Bestimmung dieses Elementes in dem nach dem Veraschen der organischen Substanz, eventuell unter Zusatz konzentrierter Schwefelsäure und Salpetersäure¹⁾ verbleibenden Rückstände leicht nach den Methoden der anorganischen Analyse.

Zur Analyse des Aluminiumpropyls Al₂(C₃H₇)₆ und anderer flüchtiger Aluminiumverbindungen verfahren Roux und Louise²⁾ folgendermaßen:

3 g wurden in ein Glaskugelnchen eingeschmolzen und dieses in

¹⁾ Klatte, Diss. Tübingen 1907, S. 19

²⁾ Bull. (2), 50, 512 (1888)

einen mit Kautschukstopfen verschlossenen dickwandigen Rundkolben gebracht, mit etwa 100 ccm reinem Benzol ubergossen, das Kugeln durch Schutteln zerbrochen und dann zuerst Wasser und hierauf so viel Salzsäure zugesetzt, bis das ausgeschiedene Aluminium gelöst erschien. Nun wurde das Benzol im Vakuum abgetrieben, der Rückstand filtriert und das Aluminium durch Ammoniak gefällt

Faktorentabelle

Gefunden	Gesucht	Faktor	2	3	4	5
$\text{Al}_2\text{O}_3 = 102.2$	$\text{Al}_2 = 54.2$	0.53033	1.06067	1.59109	2.12133	2.65167
	0	7	8	9	log	
	3.18200	3.71233	4.24266	4.77300	0.724548 — 1	

2 Antimon Sb = 120

Die quantitative Bestimmung des Antimons in organischen Substanzen wird gewöhnlich durch Gluhen der Substanz mit Kalk¹⁾ oder mit Kalk und Natriumkalk²⁾ in einer engen Rohre nach der Bügelmannschen Methode (S. 227f.) im Sauerstoffstrome ausgeführt, ebenso wie S. 285 bei der Phosphorbestimmung nach Schauble angegeben ist.

Nach Beendigung der Verbrennung lost man den Rohreninhalt in Salzsäure und leitet Schwefelwasserstoff ein. Das gefällte Schwefelantimon wird in üblicher Weise mit rauchender Salpetersäure in antimonisches Antimon übergeführt.

Die Elementaranalyse der Doppelverbindungen des Antimonpentachlorids mit organischen Körpern bietet nach Rosenheim und Lowenstamm unüberwindliche Schwierigkeiten. Zur Antimonbestimmung in diesen Körpern fällt man mit Schwefelwasserstoff, und führt das Schwefelantimon durch Erhitzen im Kohlendioxidstrome auf 270 bis 280° in Antimontrisulfid über³⁾.

Die Werte für Kohlenstoff und Wasserstoff werden in solchen Substanzen zu hoch, die Werte für Stickstoff zu niedrig gefunden.

Wieland⁴⁾ schließt für die Chlor- und Antimonbestimmung nach Carius auf, und entzieht der Antimonsäure das Chlorsilber mit Ammoniak. Dann dampft er ein und gluht zur Antimonbestimmung im Porzellantiegel.

Zur Chlorbestimmung konnte die Substanz (Tetratolyldiazin-antimonpentachlorid) auch durch wasserhaltiges Pyridin zerlegt werden.

¹⁾ Löffel, B. 80, 2835 (1897).

²⁾ Michaelis und Reese, Ann. 283, 45 (1886) — Michaelis und Gonzen, Ann. 241, 168 (1887).

³⁾ B. 35, 1124 (1902).

⁴⁾ B. 40, 4277 (1907).

Messinger¹⁾ empfiehlt seine zur Kohlenstoffbestimmung vorgeschlagene Methode

Die Substanz (0.25—0.35 g) wird in einem Röhchen gewogen und mit einem Gramm Chromsäure versetzt. Der zur Oxydation der Substanz dienende Kolben wird mit einem Rückflußkühler verbunden. Man gießt nun 10 ccm Schwefelsäure (2 Teile Säure mit 1 Teil Wasser verdünnt) durch die obere Mündung des Kühlers und erwärmt gelinde. Nach einer Stunde wird erkalten gelassen, mit Kalilauge im Überschuß und mit Schwefelnatrium versetzt und eine halbe Stunde lang gekocht. Aus dieser Lösung kann das Metall am einfachsten elektrolytisch abgeschieden werden.

In vielen Fällen genügt wiederholtes Eindampfen mit rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade und schließliches Glühen über dem Gebläse.

Das Stibathyl, welches weder durch Salpetersäure noch durch Königswasser vollständig oxydiert werden kann, analysierten Lowig und Schweizer²⁾ folgendermaßen.

In eine lange Verbiennungsrohre kommt in den unteren Teil etwas Sand, auf denselben die Substanz. Der übrige Teil wird zu drei Vierteln mit Quarzsand gefüllt, der leere Teil des Rohres ragt aus dem Ofen heraus, damit er kalt bleibt und damit sich hier das Antimon, welches sich sonst möglicherweise verflüchtigen konnte, kondensiert. Der Sand wird nun nach und nach zum Glühen erhitzt und dann über denselben der Dampf der Verbindung geleitet. Sowie diese mit dem glühenden Sande in Berührung kommt, scheidet sich das Antimon krystallinisch aus und findet sich gewöhnlich in einem sehr kleinen Raume beisammen. Nach dem Erkalten wird der Inhalt der Rohre in ein Becherglas gespült, die Rohre mit Königswasser ausgewaschen und der Sand mehrere Stunden mit rauchendem Königswasser digeriert. Man verdünnt nun mit einer Lösung von Weinsäure, fällt das Antimon mit Schwefelwasserstoff und bestimmt es in der gewöhnlichen Weise.

Antimonbestimmung in vulkanisiertem Kautschuk Wagner, Ch. Ztg. 30, 638 (1906)

Faktorentabelle

Gefunden	Gesucht	Faktor	2	3	4	5
SbO ₂ = 152	Sb = 120	0.78947	1.57895	2.36842	3.15790	3.94737
	6	7	8	9	log	
	4.73884	5.52632	6.31580	7.10527	0.89734 — 1	

¹⁾ B. 21, 2916 (1888)

²⁾ Ann. 75, 320 (1850)

3 Argon A = 39.9

Analysen von „Argonverbindungen“ hat Berthelot ausgeführt. Es wird diesbezüglich eine Literaturzusammenstellung genügen.

Berthelot, C r 120, 581, 1316 (1895)

C r 129, 71 378 (1899)

Ann Ch Phys (7) 19, 66, 89 (1900)

4. Arsen As = 75

Messinger¹⁾ versetzt aromatische Eisenverbindungen (0.4 g) mit 5 g Chromsäure und bringt in einen Kolben mit Rückflußkühler. Man gießt nun 10 ccm Schwefelsäure (2 l) durch den Kühler und erwärmt gelinde. Nach einer Stunde fügt man weitere 10 ccm Schwefelsäure zu und erhitzt noch eine Stunde. Dann verdünnt man auf 100 ccm und leitet bei 70° Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein, bringt auf ein Filter und wäscht das Chrom mit Schwefelwasserstoffwasser heraus. Dann wird nach Classen²⁾ Filter und Niederschlag mit 50 ccm ammoniakalischer Wasserstoffsuperoxyd-Lösung eine Stunde lang gekocht, filtriert, mit Ammoniak versetzt und mit Chlormagnesium gefällt.

Die aliphatischen Eisenverbindungen sind gegen Oxydationsmittel sehr resistent.

Zur Analyse des Aisenathyls kann man nach Landolt³⁾ die Substanz mit reinem Zinkoxyd wie bei der Elementaranalyse verbrennen, wobei der vordere Teil der langen Verbrennungsrohre, der aus dem Ofen herausragt, zur Regelung der Operation einen mit Wasser gefüllten Kugelapparat trägt. Nach der Verbrennung lost man das Zinkoxyd in Salzsäure, Arsen und Kohle bleiben zurück. Man digeriert mit Königswasser und fällt das Arsen schließlich mit Schwefelwasserstoff.

Weit besser operiert man indessen auch hier nach der von Lowig und Schweizer für die Analyse des Stahns ausgearbeiteten Methode (siehe S. 249). Das Eisen scheidet sich als glänzender Metallspiegel aus. Die Stücke der Rohre, an welche sich dasselbe angelegt hatte, sowie der Quarzsand werden in einem Apparate, in welchem Verflüchtigung von Chlorarsen nicht stattfinden kann, mit Königswasser behandelt und aus der Lösung das Arsen als aisen-saures Ammoniummagnesium gefällt.

Die Arsenbestimmung im Aisenmethylsulfid kombiniert A. v. Bacy⁴⁾ mit der Russelschen⁵⁾ Schwefelbestimmung (siehe S. 251). Die Lösung des Rohreninhaltes wird zuerst von der Schwefelsäure

¹⁾ B 21, 2916 (1885)

²⁾ B 16, 1069 (1883)

³⁾ Ann 89, 304 (1854)

⁴⁾ Ann 107, 280 (1858)

⁵⁾ Soc 7, 212 (1854)

befreit, dann die Arsensaure mit schwefliger Saure reduziert das gelöste Quecksilber durch Schwefelammonium entfernt und schließlich das auf dem gewöhnlichen Wege erhaltene arsensaure Ammoniummagnesium bei 100° getrocknet

Das Methylarsinbisulfid (?)¹⁾ schmilzt G Meyer²⁾ mit Salpeter und Kaliumnatriumcarbonat, lost in Wasser, sauert mit Salzsäure an, kocht kurze Zeit zur Vertreibung der Salpetersäure, fällt in der Wärme mit Schwefelwasserstoff usw

Analyse der primären Arsine nach Palmer und Dehn³⁾

Für die Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs wird ein mit der zu analysierenden Flüssigkeit gefülltes Kugelchen etwa in die Mitte eines langen Verbrennungsrohres gebracht, welches mit einer gemessenen Mischung von gepulvertem Bleichromat und Kupferoxyd gefüllt ist. Das Rohr wird an beiden Enden erhitzt, während der mittlere Teil bis zu dem Augenblicke kalt erhalten wird, in welchem das Kugelchen mit Hilfe eines starken Metaldrahtes, der durch den Stopfen am hinteren Ende des Rohres geführt ist, zerbrochen wird. Hierauf wird auch der mittlere Teil des Rohres auf Rotglut erhitzt und Sauerstoff eingeleitet, um die Verbrennung zu einer vollständigen zu machen. Für die Bestimmung des Arsens wird die Verbrennung in gleicher Weise ausgeführt, jedoch an Stelle von Bleichromat und Kupferoxyd reines Zinkoxyd verwendet.

Nach Beendigung der Verbrennung wird der ganze Rohrinhalt in Säure gelöst und das Arsen in der gebräuchlichen Weise durch Abscheidung als Sulfid, Oxydation zu Arsensaure und Fällung als arsensaures Ammoniummagnesium bestimmt.

Körper der Kakodylreihe zerstört Partheil⁴⁾ nach einer Modifikation der Russelschen Methode. Ein 40 cm langes, einerseits zugeschmolzenes Verbrennungsrohr wird derart beschickt, daß dasselbe zunächst eine 1 cm lange Schicht reinen Quecksilberoxyds, darauf eine Mischung aus gleichen Teilen Quecksilberoxyd und Natriumcarbonat mit der zu untersuchenden Substanz enthält, und hierauf mit Natriumcarbonat, gemischt mit dem fünften Teil seines Gewichtes Quecksilberoxyd, gefüllt wird. Von dem offenen Ende des Rohres an wird die Natriumcarbonatschicht in Zwischenräumen von 5 zu 5 cm erhitzt, so daß zwischen den erhitzten Stellen noch Quecksilberoxyd vorhanden ist. Dann wird die mit der Substanzmischung gefüllte Stelle erhitzt und schließlich das ganze Rohr und das reine Quecksilberoxyd, bis die ganze Masse weiß ist. Die entweichenden Quecksilberdämpfe werden unter Wasser geleitet. Der erhaltene Rohrinhalt wird in Wasser gelöst, mit Salzsäure neutra-

¹⁾ Vgl. Ann. 249, 149 (1888)

²⁾ B. 16, 1441 (1883)

³⁾ B. 84, 3594 (1901)

⁴⁾ Arch. 237, 135, (1899) — Siehe auch Carlson, Z. physiol. 49, 410 (1906)

heit und auf ein bestimmtes Volum aufgefüllt. In einem aliquoten Teile dieser Lösung wird dann das Eisen nach Schneider und Beckurts bestimmt.

Bestimmung von Eisen und Phosphor nach Monthulé¹⁾

Zur Bestimmung der organischen Substanz dient eine Lösung von Magnesia in Salpetersäure der Dichte 1,38 von der Konzentration, daß 100 ccm Flüssigkeit 10 g Magnesiumoxyd enthalten.

Man durchtrankt die zu untersuchende Substanz in einem Porzellantiegel mit dieser Lösung, dampft auf dem Wasserbade ein, stellt dann in ein Sandbad und glüht schließlich über freier Flamme bei gelinder Rotglut. Zeigt sich ein kohlgiger Rückstand, so gibt man reine Salpetersäure hinzu, trocknet und glüht nochmals. Der Rückstand wird mit Salzsäure aufgenommen und die Lösung mit Magnesia-mixtur gefällt.

Um das Arsen nach Brugelmann²⁾ zu bestimmen, verbrennt man in der Sorte 228 angegebenen Weise, zuerst im Luft-, dann im Sauerstoffstrome. Man trennt indes für die Verbrennungen der arsenhaltigen Verbindungen die Asbestschicht von der Kalkschicht (oder Natronkalkschicht) nicht durch Platin, sondern durch Glasstücke, da durch die Gegenwart des Arsens das Platin sehr bedeutend angegriffen wird. Man kann sich indessen anstatt des Platins zur Trennung der Natronkalkschicht vom Asbest auch eines lockeren Asbestpfopfens bedienen.

Die arsenhaltigen Substanzen müssen, nachdem sie im Luftstrome in die Asbestschicht sublimiert worden sind, wie die Schwefelverbindungen mit fortwährendem Sauerstoffüberschuß verbrannt werden, da sich bei einer Abscheidung von Kohle auf der Kalk- oder Natronkalkschicht Arsen im metallischen Zustande verflüchtigen würde. Das Arsen erhält man in der Form von Arsensäure, in der es sich ebenso leicht und gut auf gewichtsanalytischem, wie besonders schnell und ebenfalls genau auf maßanalytischem Wege als arsensaures Uran bestimmen läßt.

Der verwendete Kalk muß frei von Eisen und Tonerde sein.³⁾

Maßanalytische Bestimmung der Arsensäure und der Phosphorsäure durch Uranlösung⁴⁾

Nachdem man das betreffende arsensaure Salz zuerst wie gewöhnlich in Wasser, Salpeter- oder Salzsäure gelöst hat, gibt man vorsichtig Natriumhydrat (oder Ammoniak) tropfenweise in die Flüssigkeit, bis ein in dieselbe gebrachtes stark rotes Stückchen Lackmuspapier seine Farbe in intensives Blau umgewechselt hat (bei Gegenwart von freier Arsensäure oder Phosphorsäure wurde man ebenso operieren).

¹⁾ Ann. chim. anal. appl. 9, 305 (1904)

²⁾ Siehe S. 227 f.

³⁾ Reinigung des Kalks S. 234

⁴⁾ Brugelmann, Z. anal. 16, 20 (1877)

und fugt hierauf Essigsäure bis zu stark sauren Reaktion zu, ein nachheriger weiterer Zusatz von essigsaurem Natrium (essigsaurem Ammonium) vor dem Titrieren findet nicht statt. Den Zusatz des Natronhydrates (oder Ammoniaks) und der Essigsäure nimmt man am sichersten in der Kälte vor, um bei Gegenwart der alkalischen Erden (mit Ausnahme der Magnesia) eine etwaige teilweise Ausfällung der arsen- (oder phosphor-) sauren Salze derselben zu verhindern.

In der angegebenen Weise gelangt nun eine sehr geringe Menge von essigsaurem Natrium (oder Ammonium) in die Lösung, und da für die vorliegenden Bestimmungen eine größere Quantität dieser die Reaktion von Ferrocyankalium auf Uranlösung ungemein beeinträchtigenden Salze nicht erforderlich ist, so läßt sich beim Titrieren der Arsensäure, wenn die Flüssigkeit nicht zu verdünnt ist, die Endreaktion mit Ferrocyankaliumlösung direkt sehr scharf erkennen.

Zu einer jeden Bestimmung nimmt man nicht mehr als 50 ccm Lösung — ein Quantum, das man sich notigenfalls durch Teilung oder auch durch Eindampfen herstellt — wie dies auch bei der maßanalytischen Bestimmung der Phosphorsäure mit Uranlösung geschieht.

Die Phosphorsäurebestimmungen werden in derselben Weise ausgeführt, wie eben für die Arsensäurebestimmungen beschrieben worden, also insbesondere mit sorgfältiger Vermeidung eines Zusatzes störender Mengen von essigsaurem Natrium (oder essigsaurem Ammonium) und mit demselben guten Erfolge, selbst zur Bestimmung sehr kleiner Mengen von Phosphor (Phosphorsäure), wie sie z. B. in den Vegetabilien und Animalien enthalten sind.

Die für die Phosphorsäurebestimmungen benutzte Uranlösung (auf 1 l etwa 20 g Uranoxyd enthaltend) dient auch zu den Arsensäurebestimmungen.

Erst nach dem jedesmaligen Zusatze der Uranlösung, namentlich nachdem zuerst die Hauptmenge derselben der kalten Flüssigkeit zugefügt worden ist, wird die Lösung einige Minuten lang bis zum Kochen erhitzt und außerdem die Titrierung bei der Arsensäure sowohl wie bei der Phosphorsäure bis auf 0 l ccm, dem nun die sehr kleine Menge von etwa 0 0005 Phosphorsäure (oder 0 00022 Phosphor) und 0 00081 Arsensäure (oder 0 00053 Arsen) entspricht, genau ausgeführt. Nach dem jedesmaligen Zusatze von Uranlösung und Kochen prüft man in bekannter Weise mit einer schwach gefärbten Lösung von gelbem Blutlaugensalz, ob die Ausfällung beendet ist. Man betrachtet sowohl bei den Arsensäure- wie Phosphorsäurebestimmungen den Punkt als die Endreaktion, bei dem ein paar Tropfen der Lösung, nachdem dieselbe, wie schon bemerkt, einige Minuten lang zum Kochen erhitzt worden ist, auf einem Porzellanteller ausgebreitet und mit einem Tropfen der Ferrocyankaliumlösung zusammengebracht, eine ganz schwache, eben erkennbare Reaktion durch Bildung des bekannten braunen Niederschlages von Uranferrocyanid hervorbringt. Hat sich die Endreaktion eingestellt, so wird die Flüssigkeit, ohne erneuten Zusatz von Uranlösung noch einmal einige Minuten bis

zum Kochen erhitzt und wieder in derselben Weise geprüft, tritt die Endreaktion auch jetzt wieder ein, so ist der Versuch beendet

Nachweis und Bestimmung geringer Arsenmengen

Da durch die Arbeiten von Bertrand¹⁾ und Gautier²⁾ das Vorkommen von geringen Mengen Arsen in organisierter Materie sichergestellt worden ist,³⁾ haben die Methoden zum verlässlichen Nachweise dieses Elements für die physiologische Chemie erhöhte Bedeutung gewonnen

Im Folgenden ist eine Zusammenstellung der einschlägigen Literatur gegeben

- Tarugi, Gazz 82, II, 380 (1902)
 Pedersen, C r des trav du Lab de Carlsberg 5, 108 (1902)
 Thomson, Ch News 56, 179 (1902), 88, 228 (1903)
 Bertrand, C r 187, 266 (1903) — Bull (8), 29, 920 (1903) — Ann Chim Phys (7), 29, 242 (1903)
 Gautier, C r 187, 158 (1903) — Bull (8) 29, 630, 667, (1903), (8) 35, 207 (1906)
 Thorpe, Soc 83, 974 (1903), 89, 408 (1906)
 Gethelf, Chem Ind 22, 191 (1903)
 Kehlor, Am J Pharm 75 30 (1903)
 Panzer, Verhandl Ges Deutsch Naturf u Ärzte 1902, II, 1, 79 (1903)
 Moigau Soc 85, 1001 (1904)
 Sand und Hackford, Soc 85, 1018 (1904)
 Todeschini, Gazz 34, I, 492 (1904)
 Trotinaw, Chem Ind 23, 177 (1904)
 Stizyzowski, Ost Ch Ztg 7, 77 (1904) — Pharm Post 39, 677 (1906)
 Monthulé, Ann chim anal appl 9, 308 (1904)
 Pozzi, L'Industria chimica 6, 114 (1904)
 Kohler, Arkiv for Kemi 1, 167 (1904)
 Mai und Hurt, Z anal 43, 557 (1904) — Z Unters Nahr Gen 9, 193 (1905), 10, 290 (1905)
 Frerichs und Rodenberg, Arch 243, 348 (1905)
 Cantoni und Chautems, Arch et phys nat Genève (4) 19, 364 (1905)
 Cowley und Catford, Pharm Journ (4) 19, 897 (1905)
 Mac Gowan und Morris, Chem Ind 24, 265 (1905)
 Lobello, Boll Chim Farm 44, 445 (1906)
 Norton und Koch, Am Soc 27, 1247 (1905)
 Lockemann, Z ang 18, 416 (1905), 19, 1362 (1906)
 Bishop, Am Soc 28, 178 (1906)
 Vamossy, Bull (8) 35, 24 (1906)
 Bertrand und Vamossy, Ann Chim Phys (8) 7, 523 (1906)
 Tarugi und Bigazzi, Gazz 36, I, 359 (1906)
 Carlson, Z physiol 49, 410 (1906)
 Chapman und Law, Analyst 31, 3 (1906) — Z ang 20, 67 (1907)
 Schaefer, Ann chim anal appl 12, 52 (1907)
 Tonogutti, Boll Chim Farm 46, 681 (1907)
 Goldschmidt, Z Allg Ost Apoth Ver 45, 375 (1907)
 Hubert und Alba, Ann chim anal appl 12, 230 (1907)
 Salkowski, Z physiol 56, 95 (1908)

¹⁾ C r 134, 1444 (1902)

²⁾ Gautier und Clausmann, C r 139, 101 (1904)

³⁾ Kunkel, Z physiol 44, 511 (1901) — S auch Denigès, Ann Chim Phys (8) 5, 559 (1905) — Schaefer, a a O

Faktorentabelle

Gefunden	Gesucht	Faktor	2	3	4
$(\text{MgNH}_4\text{AsO}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O})_2 = 380.9$	$\text{As}_2 = 150$	0.39380	0.78761	1.18141	1.57622
5	6	7	8	9	log
1.06902	2.36282	2.75663	3.15043	3.54424	0.59528 — 1

Gefunden	Gesucht	Faktor	2	3	4	5
Mg ₂ As ₂ O ₇ = 310.7	As ₂ = 150	0.48275	0.96550	1.44825	1.93100	2.41375
	6	7	8	9	log	
	2.89650	3.37925	3.86200	4.34475	0.68372	— 1

5 Barium $\text{Ba} = 137.4$

Die Bariumbestimmung selbst wird wohl niemals Schwierigkeiten machen, bei der Verbrennung phosphorhaltiger Bariumsalze können sich indessen, wie Haase¹⁾ bei der Analyse des inosinsauren Salzes fand, Anstände ergeben, da die bei der Operation zurückbleibende Asche, das Bariumpyrophosphat, Kohle eingeschlossen zurückhält. In solchen Fällen empfiehlt sich der Gebrauch eines 15 cm langen Platin- oder Kupferschiffchens, in welchem man die Oberfläche der Substanz nach Möglichkeit vergrößert. Oder man vermischt die Substanz mit gepulvertem Bleichromat (Liebig²⁾).

Hiassiwetz³⁾ übergießt ein explosives Bariumsalz (und ebenso Kaliumsalz) mit alkoholischer Schwefelsäure, um Verpuffung zu vermeiden.

Das Barium wird entweder als Sulfat, oder — nach dem Glühen des Salzes — als Oxyd gewogen, bzw. titriert.

Will man die Bariumbestimmung vornehmen, ohne die Substanz zu opfern, so verfährt man nach Schotten⁴⁾ folgendermaßen:

Die Substanz wird mit ihrem doppelten Gewichte Natriumcarbonat und Wasser mehrere Stunden unter Umrühren auf dem Wasserbade erhitzt, bis alles Barium sich als Carbonat zu Boden gesetzt hat und

¹⁾ M. 10, 194 (1895)

²⁾ Ann. 62, 317 (1847)

³⁾ Ann. 102, 157 (1857) — Auch Bariumpyktrat ist explosiv. Silberrad und Philips, Soc. 98, 481 (1908)

⁴⁾ Z. physiol. 10, 178 (1880)

die überstehende Flüssigkeit klar ist. Das Bariumcarbonat bringt man aufs Filter, wäscht aus und kann nun aus den vereinigten Filtraten die Substanz regenerieren. Man löst das Bariumcarbonat in verdünnter Salzsäure, bringt die Lösung in das zuerst verwendete Becherglas, welches noch Spuren von Bariumcarbonat enthalten kann, und fällt endlich in üblicher Weise das Barium als Sulfat.

Siehe auch unter „Calcium“ S. 262

Faktorentabelle

Gefunden	Gesucht	Faktor	2	3	4	5
$\text{BaSO}_4 = 233.5$	$\text{Ba} = 137.4$	0.58854	1.17708	1.76561	2.35415	2.94209
	6	7	8	9	log	
	3.53123	4.11977	4.70830	5.29684	0.76977 — 1	

Gefunden	Gesucht	Faktor	2	3	4	5
$\text{BaO} = 153.4$	$\text{Ba} = 137.4$	0.89570	1.79139	2.68709	3.58279	4.47849
	6	7	8	9	log	
	5.37418	6.26988	7.16558	8.06127	0.96216 — 1	

6 Beryllium $\text{Be} = 9.1$

Die Berylliumalkyle werden durch Wasser oder Alkohol unter Abscheidung von Berylliumhydrat zersetzt (Cahours)¹⁾

Das Berylliumacetylaceton²⁾ ist schon bei 100° unzersetzt flüchtig, und das Berylliumacetat sublimiert bei 300°³⁾

Zur Analyse von Salzen des Berylliums mit organischen Säuren⁴⁾ fällt man das Beryllium als Oxydhydrat, und führt letzteres durch Glühen in Oxyd über.

Flüchtige Berylliumverbindungen werden mit starker Salpetersäure abgeraucht und der Rückstand geglüht.

In gleicher Weise analysiert Glasbmann aliphatische und aromatische Berylliumsalze⁵⁾

¹⁾ C. r. **76**, 1383 (1873)

²⁾ Combes, C. r. **119**, 122 (1894)

³⁾ Steinmetz, Z. anorg. **54**, 217 (1907)

⁴⁾ Rosenheim u. Wago, Z. anorg. **15**, 289, 302 (1897)

⁵⁾ B. **41**, 31 (1908)

Faktorentabelle

Gefunden	Gesucht	Faktor	2	3	4	5
BeO = 26 1	Be = 9 1	0 36255	0 72510	1 08765	1 45020	1 81275
	"	7	8	9	log	
	2 17530	2 53785	2 90040	3 26295	0 55937	— 1

7 Blei Pb = 206 9

In den Salzen mit organischen Säuren bestimmt man in der Regel das Blei durch Abtauchen der Substanz mit konzentrierter Schwefelsäure, da die Fällung mit Schwefelwasserstoff nicht immer quantitativ verläuft¹⁾

Zur Analyse der aromatischen Bleiverbindungen lost Poliss²⁾ die Substanz in konzentrierter Schwefelsäure (20 ccm) unter Erwärmen auf und läßt dann aus einer Bürette einige Kubikzentimeter konzentrierter Chamaleonlösung vorsichtig hinzutropfen. Es scheidet sich zunächst ein brauner Niederschlag von Mangansuperoxyd aus, welcher sich durch weiteres Erhitzen unter teilweiser Bildung von Manganoxydsulfat lost, welches letzteres sich durch eine intensiv rote Färbung kundgibt. Setzt man die Erhitzung weiter fort, so verschwindet diese Farbe unter Bildung von schwefelsaurem Manganoxydul. Als dann fügt man eine neue Menge von Kaliumpermanganatlösung hinzu, erhitzt bis zur Entfärbung und setzt diese Operation so lange fort, bis die Substanz vollständig zersetzt ist. Hierauf verdünnt man mit Wasser und filtriert das ausgeschiedene Bleisulfat ab.

Das phenyl- und α -naphthylcarbothiosaure sowie das athylcarbothiosaure Blei mußte mit Salpetersäure im Rohre aufgeschlossen werden, worauf mit Schwefelsäure gefällt wurde³⁾.

Manche Bleisalze blähen sich bei der Elementaranalyse so auf, daß sich das Rohr dadurch vollkommen verlegt.

Man muß in solchen Fällen die Substanz mit viel Kupferoxyd mischen, eventuell im geschlossenen Rohre verbrennen (Skraup⁴⁾).

Explosive Bleisalze sind auch wiederholt beobachtet worden,

¹⁾ Lewkowitsch, Proc 7, 14 (1891) — In vielen Fällen kann man sich allerdings durch Verdünnen der Lösung helfen, vgl. auch Otto u. Drewes, Arch 228, 495 (1890) — Siehe auch S. 279.

²⁾ B 20, 718 (1887) — Vgl. B 19, 1024 (1886).

³⁾ Pohl, Diss. Berlin 1907, S. 19, 30, 49 — Siehe auch Rindl und Simonis, B 41, 838 (1908).

⁴⁾ M 9, 787 (1888).

so von Steinkopf¹⁾ und von Tschirch und Stevens²⁾, sowie Silberrad und Philips³⁾

Siehe auch die Methoden von Halenke und Gras und Gintl S 316

Faktorentabelle

Gefunden	Gesucht	Faktor	2	3	4	5
PbSO ₄ = 303	Pb = 206.9	0.68293	1.36586	2.04878	2.73171	3.41464
	6	7	8	9	log	
	4.09757	4.78050	5.40342	6.14635	0.83438 — 1	

Gefunden	Gesucht	Faktor	2	3	4	5
PbS = 239	Pb = 206.9	0.86584	1.73167	2.59751	3.46334	4.32918
	6	7	8	9	log	
	5.19501	6.00088	6.92068	7.79252	0.83744 — 1	

8 Bor B = 10

Verbrennungen borhaltiger Verbindungen mit Kupferoxyd fallen, wie Frankland⁴⁾ gefunden hat, nicht ganz befriedigend aus, weil etwas Borsäure sich verflüchtigt, während andererseits die geschmolzene Borsäure Kohleteilchen einhüllt und deren Verbrennung hindert

Landolph legt deshalb⁵⁾ dem Kupferoxyd einige Zentimeter Bleichromat bei, dessen vordeister Teil aber nur mäßig erwärmt wird, um einer Verflüchtigung von Borsäure vorzubeugen

Michaelis endlich⁶⁾ verbrennt ausschließlich mit Bleichromat

Zur Borbestimmung werden aliphatische Substanzen⁷⁾ mit konzentrierter Salpetersäure im Rohre auf 100° erhitzt, wodurch alles Bor in Borsäure verwandelt wird, die aber nicht durch direktes Eindampfen bestimmt werden kann, weil dabei bis zu 20% sich verflüchtigen. Man versetzt daher die salpetersäure Lösung mit einer

¹⁾ B 37, 4627 (1904)

²⁾ Arch 243, 509 (1905)

³⁾ Soc 93, 485 (1908)

⁴⁾ Ann 124, 134 (1862)

⁵⁾ B 12, 1580 (1870)

⁶⁾ Z anal 1, 405 (1802) — Kaliumchromat Westram, Diss Berlin 1907, S 30

⁷⁾ B 12, 1586 (1870)

bekannten Menge überschüssiger Magnesia und glüht. Die Verluste betragen auch dann noch im Mittel 15 mindestens aber 07% des Borgehaltes.

Aromatische Borverbindungen werden¹⁾ im zugeschmolzenen Rohre mit Brom und Wasser auf 150° erhitzt und die gebildete Borsäurelösung abfiltriert. In dieser Lösung wird das Bor nach Marignac²⁾ bestimmt, indem ein Gemisch von Magnesia und borsaurem Magnesium abgeschieden, und die Menge der Magnesia, durch Überführung in phosphorsaures Ammoniummagnesium, oder fast ebenso genau durch Titration (Indikator Methylorange) bestimmt wird.

Oder man oxydiert die Substanz³⁾ durch Schmelzen mit Soda und Salpeter in einem großen Porzellantiegel, lost die Schmelze in Wasser und verfährt dann weiter nach dem Marignacschen Verfahren.

Borsäurephenylester analysiert man nach Hillringhaus⁴⁾ folgendermaßen. In einen gewogenen großen Porzellantiegel wird Magnesia⁵⁾ gebracht, bis zu konstantem Gewicht geglüht, eine gewogene Menge Substanz hinzugefügt und nun das Ganze mit wässrigem Ammoniumcarbonat übergossen. Es wird so lange erhitzt, bis alle organische Substanz verflüchtigt ist, dann zur Trockne eingedampft und geglüht. Die Gewichtszunahme ist dann durch das gebildete Borsäureanhydrid bedingt.

Zur Borbestimmung in fluor- und borhaltigen Verbindungen⁶⁾ wird erst (nach S. 271) das Fluor gefällt, die vom Fluorcalcium abfiltrierte Flüssigkeit mit dem Waschwasser vereinigt und Ammoniumcarbonat und etwas Ammoniumoxalat zugesetzt, um den Kalk vollständig auszufallen. Man filtriert nach einiger Zeit, wäscht gut aus und gibt nun zu der wässrigen Lösung eine hinreichende Menge von Chlormagnesium, dem etwas Salznatrium und Ammoniak beigemengt ist, um die Borsäure in borsaures Magnesium überzuführen. Die Menge der Magnesia muß mindestens das Vierfache der Borsäure betragen. Man dampft jetzt in einer Platinschale zur Trockne, glüht andauernd und stark, pulverisiert die Masse nach dem Erkalten fein und wäscht auf einem Filter bis zum Verschwinden der Chlorreaktion. Das Waschwasser enthält geringe Mengen in Lösung gegangenen borsauren Magnesiums. Es wird dann nochmals in gleicher Weise eingedampft, geglüht und gewaschen. Die vereinigten Filtratrückstände werden nun getrocknet, zusammen mit der Filterasche in einen Porzellantiegel gebracht, geglüht und gewogen. Man lost hierauf das Gemenge von borsaurem Magnesium und Magnesia in Salzsäure auf, filtriert und bestimmt das Gewicht des immer in geringer Menge auf dem Filter zurückbleibenden Platins. Man versetzt nun

¹⁾ A. Michéalis, B. 27, 255 (1894).

²⁾ Z. anal. 1, 405 (1862).

³⁾ Gaston Thévenot, Inaug.-Diss. Rostock 1894, S. 26.

⁴⁾ Ann. 315, 41 (1901).

⁵⁾ Noch besser ist Natriumwolframat Westram, a. a. O.

⁶⁾ Landolph, B. 12, 1586 (1879).

die salzsaure Lösung mit Salmiak, bis Ammoniak keinen Niederschlag mehr hervorbringt, und fällt die Magnesia mit phosphorsaurem Natrium als Magnesiumammoniumphosphat. Die Gewichts Differenz gibt die Menge der Borsäure. Resultate genau.

Borbestimmung als Borfluorkalium und nach Gooch erwähnt Werner¹⁾ — Titration der Borsäure Westram a a O S 34

Faktorentabelle

Gefunden	Gesucht	Faktor	2	3	4	5
$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 222.7$	$(\text{MgO})_2 = 80.7$	0.36243	0.72486	1.08728	1.44971	1.81214
	6	7	8	9	log	
	2.17457	2.53700	2.89942	3.26185	0.55922	— 1

Gefunden	Gesucht	Faktor	2	3	4	5
$\text{B}_2\text{O}_3 = 70$	$\text{B}_2 = 22$	0.31429	0.62857	0.94286	1.25714	1.57143
	6	7	8	9	log	
	1.88572	2.20000	2.51429	2.82857	0.497325	— 1

9 Cadmium Cd = 112.4

Die vielfach geübte Methode, das Cadmium in löslichen organischen Salzen durch Fällung mit Alkalicarbonat und Glühen des gut gewaschenen Niederschlages zu bestimmen, erfordert sehr sorgfältiges Arbeiten, da das Cadmiumoxyd, welches am Filter haften bleibt, leicht reduziert und verflüchtigt wird.

Fieser²⁾ empfiehlt deshalb, das vom Niederschlage vollständig befeuchte Filter im Trichter mit einigen Tropfen einer Lösung von Ammoniumnitrat zu befeuchten, wieder zu trocknen und vorsichtig in der Platinspirale zu veraschen. Nachdem man die Asche zu dem Niederschlage in den Tiegel gebracht hat, glüht man vorsichtig, so daß die Einwirkung reduzierender Gase vermieden wird, bis nach einiger Zeit Gewichtskonstanz erreicht ist. Trotz dieser Kautelen sind die Resultate meist etwas zu niedrig.

Barth und Hlasivetz³⁾ zersetzen das Salz in der Platinschale mit rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade. Man dampft

¹⁾ Soc 85, 1450 (1904)

²⁾ Analyse I, 346

³⁾ Ann 122, 104, Ann (1862)

wiederholt mit neuen Sauremengen zur Trockne, bis die organische Substanz zerstört ist. Die eingetrocknete Salzmasse wird schließlich vorsichtig erhitzt und das hinterbleibende Oxyd stark und anhaltend gegluht. Wie sie später angeben,¹⁾ erhält man aber noch genauere Resultate, wenn man das als Carbonat gefällte Produkt vom Filter in eine Platinschale abspült, zur Trockne dampft und gluht. Gleiches gilt von der Bestimmung des Zinks.

Gelegentlich wird auch das Cadmium als Sulfid gefällt.²⁾ Um eine vollständige Fällung zu erzielen, muß man dann mit ziemlich verdünnten und nur schwach angesäuerten Lösungen arbeiten,³⁾ oder man fällt⁴⁾ in ammoniakalischer Lösung mit Schwefelammonium.

Kunz-Krause und Richter⁵⁾ zersetzen das Cadmiumcyclogallipharat durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure, filtrieren von der abgeschiedenen Cyclogallipharssäure und fällen im Filtrate mit Schwefelwasserstoff. Das ausgeschiedene Cadmiumsulfid wurde im Goochtiiegel gesammelt, bei 100° getrocknet, mit Schwefelkohlenstoff gewaschen und wieder getrocknet.

Victor J. Meyer⁶⁾ empfiehlt, das Cadmiumsalz mit konzentrierter Schwefelsäure im Platintiegel abzurauchen. Erhitzt man nicht zu hoch, nur bis zur beginnenden Rotglut, so erhält man gute Resultate.⁷⁾

Faktorentabelle

Gefunden	Gesucht	Faktor	2	3	4	5
CdO = 128.4	Cd = 112.4	0.87539	1.75078	2.02617	3.50116	4.37805
	6	7	8	9	log	
	5.25233	6.12772	7.00311	7.87850	0.94220	— 1

Gefunden	Gesucht	Faktor	2	3	4	5
CdS = 144.5	Cd = 112.4	0.77807	1.55614	2.33421	3.11228	3.89035
	6	7	8	9	log	
	4.66842	5.44649	6.22456	7.00263	0.89102	— 1

¹⁾ Ann. 184, 273, Ann. (1885) — Mayer, Dissert. Göttingen 1907, S. 40

²⁾ Lohr, Ann. 261, 56 (1891) — Andreasch, M. 21, 290 (1900)

³⁾ Weiteres über Cadmiumbestimmungen siehe Miller u. Page, Z. anorg. 23, 233 (1901)

⁴⁾ Milone, Gazz. 15, 219 (1885)

⁵⁾ Arch. 245, 33 (1907)

⁶⁾ Diss. Berlin 1905, S. 33

⁷⁾ Siehe auch Mylius und Funk, B. 30, 824 (1897)

Faktorentabelle

Gefunden	Gesucht	Faktor	2	3	4	5
$\text{CdSO}_4 = 208.4$	$\text{Cd} = 112.4$	0.53831	1.07661	1.61492	2.15822	2.69153
	6	7	8	9	log	
	3.22984	3.76814	4.30645	4.84475	0.73103 — 1	

10 Caesium Cs = 133

Die Caesiumsalze werden ebenso wie die Rubidiumsals¹⁾ mit Schwefelsäure verascht, und das Caesium als Sulfat bestimmt²⁾
Caesiumpikrat explodiert beim Erhitzen³⁾

Faktorentabelle

Gefunden	Gesucht	Faktor	2	3	4	5
$\text{Cs}_2\text{SO}_4 = 362$	$\text{Cs}_2 = 266$	0.73469	1.46937	2.20406	2.93874	3.67343
	6	7	8	9	log	
	4.40811	5.14280	5.87748	6.61217	0.866101 — 1	

11 Calcium Ca = 40

Den Calciumgehalt organischer Salze bestimmt man durch Abrauchen derselben mit Schwefelsäure oder durch Fallen der neutralen Salze mit Ammoniumcarbonat und Ammoniak in der Wärme und Titration des ausgeschiedenen gut ausgewaschenen Carbonates. Vielfach wird auch das Salz direkt im Platintiegel verascht und der Glühdruckstand als Calciumoxyd gewogen oder titriert.

Manche Calciumsalze blähen sich beim direkten Glühen sehr stark auf oder versprühen. Man dampft in solchen Fällen mit konzentrierter Oxalsäurelösung ein und glüht den Rückstand.

Dieses Verfahren ist auch für andere, z. B. Kupfersalze empfehlenswert⁴⁾.

Über eine Methode der Calciumbestimmung in Salzen bei welcher die organische Säure wiedergewonnen wird, siehe unter „Barium“.

¹⁾ Bestimmung als Cs_2PtCl_6 Windaus, B 41, 2563, 2565 (1908)

²⁾ Salway, Diss. Leipzig 1906, S. 39

³⁾ Silberrad und Philips, Soc. 98, 477 (1908)

⁴⁾ Kiliani, B 19, 229 (1886) — Kiliani und Loeffler, B 37, 3614 (1904) — Kiliani, B 41, 123 (1908)

Man kann auch, wenn das Calciumsalz leicht löslich ist, wie Emil Fischer¹⁾ zur Untersuchung der Thioxyglutarsäure, verfahren

Man trägt das gepulverte Calciumsalz in eine verdünnte Oxalsäurelösung ein, von welcher etwas mehr als die berechnete Menge genommen wird. Im Filtrate vom Calciumoxalat wird dann der Überschuß von Oxalsäure wieder durch Calciumcarbonat genau herausgefällt.

Das so gewonnene Calciumoxalat löst man nochmals in verdünnter Salzsäure und fällt mit Ammoniumacetat und Oxalat nochmals aus. Dann wird zur Gewichtskonstanz gegluht.²⁾

Für physiologische Untersuchungen schließt Aron³⁾ mit Salpeterschwefelsäure auf und scheidet das Calciumsulfat durch Alkohol ab. Die aufgeschlossene Lösung verdünnt man mit etwas Wasser, verjagt die Salpetersäure durch kurzes Aufkochen, spült die Lösung in ein passendes Becherglas, gibt unter Umrühren das 4—5fache Volumen Alkohol zu und erwärmt auf dem Wasserbade, bis sich der Niederschlag flockig abgesetzt hat. Nach 6—12 Stunden filtriert man, wäscht mit 80—90proz. Alkohol aus, versascht und wägt das Calciumsulfat.

Voraussetzung für die Anwendbarkeit der Methode ist natürlich, daß kein Barium und kein Strontium in der Substanz enthalten ist. Vorhandene Kieselsäure muß vor dem Fällen abgeschieden werden, auch soll man nie mehr als 10 g, höchstens 15 g Trockensubstanz auf einmal verbrennen. Im Filtrate kann man noch die Phosphorsäure und die Alkalien bestimmen.

Das Calciumpikrat explodiert beim Erhitzen sehr heftig.⁴⁾

Über die Elementaranalyse von Calciumsalzen siehe S 162

Faktorentabelle

Gefunden	Gesucht	Faktor	2	3	4	5
$\text{CaSO}_4 = 136.1$	$\text{Ca} = 40$	0.29399	0.58798	0.88197	1.17595	1.40994
	6	7	8	8	log	
	1.76393	2.05792	2.35190	2.64589	0.46833	— 1

Gefunden	Gesucht	Faktor	2	3	4	5
$\text{CaO} = 56$	$\text{Ca} = 40$	0.71429	1.42857	2.14286	2.85714	3.57143
	6	7	8	9	log	
	4.28572	5.00001	5.71429	6.42857	0.85387	— 1

¹⁾ B 24, 1842 (1891)

²⁾ Willstätter u. Ludecke, B 87, 3750, Ann (1904)

³⁾ Bioch 4, 268 (1907)

⁴⁾ Silberrad und Philips, Soc 98, 479 (1908)

12. Cerium $Ce \approx 140$

Durch starkes Gluhen werden die Ceralsze in Cerhydroxyd umgewandelt Erdmann und Nieszytka, Ann 361, 167 (1908)

In den Doppelverbindungen des Certetrachlorids reduziert Koppel¹⁾ die in Wasser gelösten Substanzen mit Wasserstoffsuperoxyd, schwefliger Säure oder Oxalsäure, fällt das Cer als Oxalat, und fñhrt es durch Gluhen in Dioxyd über

Cerumpikrat explodiert beim Erhitzen ²⁾

Faktorentabelle

Gefunden	Gesucht	Faktor	2	3	4	5
$CeO_2 \approx 172$	$Ce \approx 140$	0 81395	1 62791	2 44186	3 25582	4 06977
	6	7	8	9	log	
	4 88372	5 69768	6 51163	7 32559	8 14050	— 1

13 Chrom $Cr \approx 52.1$

Durch Gluhen im Porzellantiegel lassen sich die organischen Chromate unter Zurückbleiben von Chromoxyd veraschen Fluchtige Chromverbindungen³⁾ müssen durch konzentrierte Salpetersäure zersetzt werden

Im ersten Falle hat man manchmal schlechte Resultate

Es ist daher sicherer, das Salz mit Alkohol und Salzsäure zu erwärmen und, nach dem Verdünnen und Wegkochen des Alkohols und eventuellem Filtrieren, das Chrom mit Ammoniak in üblicher Weise zu bestimmen (Hunke⁴⁾)

Explosives Chromat Hoogewerff und van Dorp, Rec 1, 13 (1882)

Über die Analyse komplexer Chromoxalate Rosenheim, Z anorg 11, 200 (1896)

Faktorentabelle

Gefunden	Gesucht	Faktor	2	3	4	5
$Cr_2O_3 \approx 152.2$	$Cr_2 \approx 104.2$	0 68463	1 36925	2 05388	2 73850	3 42313
	6	7	8	9	log	
	4 10775	4 79238	5 47700	6 16163	6 85546	— 1

¹⁾ Z anorg 38 308 (1902)

²⁾ Silberiad und Philips, Soc 98, 485 (1908)

³⁾ Gsch, M 21, 108 (1900) — Urbain und Debiere, C r 129, 302 (1899)

⁴⁾ Diss Marburg 1904, S 32

Faktorentabelle

Gefunden	Gesucht	Faktor	2	3	4	5
$\text{Cr}_2\text{O}_3 = 152.2$	$(\text{CrO}_3)_2 = 200.2$	1.31538	2.63075	3.94613	5.26150	6.57688
	6	7	8	9	log	
	7.89225	9.20763	10.52300	11.83838	0.11905	

14 Eisen $\text{Fe} = 56.0$

Beim Veraschen organischer Eisenverbindungen hinterbleibt Eisen-oxyd. Man erhitzt im anfangs bedeckten Platintiegel, erst gelinde, schließlich stark, bis zur Gewichtskonstanz. Der Rückstand wird zweckmäßig nochmals mit Salpetersäure abgeraucht.¹⁾

Es sind auch flüchtige Eisenverbindungen bekannt geworden.

In solchen bestimmt man nach Bishop, Claisen und Sinclair²⁾ das Eisen so, daß man einige Male erst mit verdünnter und dann mit rauchender Salpetersäure eindampft, hierauf vorsichtig erhitzt und schließlich über dem Gebläse glüht. Wegen der reduzierenden Wirkung der Kohle ist die Behandlung mit Salpetersäure nach dem Glühen zweckmäßig zu wiederholen.

Bestimmung des Eisens in tierischen oder vegetabilischen Substanzen (Socin³⁾)

Die organische phosphorsaurehaltige Substanz (Harn, Kot, Eidotter, Serum usw.) wird in einer Platinschale mit Natriumcarbonat-lösung⁴⁾ bis zur deutlich alkalischen Reaktion versetzt, dann wird nochmals das gleiche Quantum Sodalösung zugegeben. Ist der Stoff von Anfang an alkalisch, so wird auf 100 g ca. 0.5–1 g Natriumcarbonat zugesetzt.

Das Gemisch wird auf dem Wasserbade unter häufigem Umrühren so weit wie möglich eingedampft, und im Trockenkasten bei ca. 120° getrocknet. Hierauf wird mit einem Bunsenschen Brenner bei beginnender Rotglut verkohlt, und zwar beginnt man am besten am oberen Rande des Gefäßes und geht langsam zum Boden herab, auf diese Weise wird das gefährliche Überschaumen einzelner Substanzen gänzlich vermieden. Ist keine weitere Verbrennung mehr wahrzunehmen, so wird die Kohle mit heißem Wasser ausgelaugt, filtriert, ausgewaschen, Filter und Kohle in das Plattingefäß zurückgegeben, auf dem Wasserbade eingedampft und im Trockenkasten

¹⁾ Kunz-Krause und Richter, Arch. 245, 40 (1907)

²⁾ Ann. 281, 341, Ann. (1894)

³⁾ Z. physiol. 15, 102 (1891)

⁴⁾ Um die Bildung von Pyrophosphorsäure zu vermeiden

rollends getrocknet, dann eingeaschert, die Asche mit heißem Wasser und verdünnter reiner Salzsäure aufgenommen, wieder eingedampft und bei aufgelegtem Deckel vorsichtig auf 110° erwärmt, die allenfalls gelöste Kieselsäure fällt bei diesem Verfahren aus und wird unloslich.

Die Asche wird zum zweiten Male in möglichst wenig Wasser und etwas Salzsäure gelöst, filtriert und ausgewaschen, das Filtrat wird mit Ammoniak ein wenig abgestumpft und nach dem Eiskalten das Eisen durch Ammoniumacetat als Phosphat gefällt.

Der flockige Niederschlag wird im bedeckten Glase ca. 12 Stunden zum Absetzen hingestellt, filtriert, mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis das Wasser rückstandsfrei abläuft, im Trockenkasten bei 120° getrocknet, der Niederschlag vom Filter möglichst entfernt, das Filter in einem Porzellantiegel verbrannt, der Niederschlag dazu gegeben und geglüht, dann gewogen.

Rohmann und Steinitz¹⁾ oxydieren die organische Substanz nach der Methode von Neumann²⁾, indem sie mit konzentrierter Schwefelsäure und mehreren Portionen Ammoniumnitrat (im ganzen etwa ebenso viele Gramme als Kubikzentimeter der Säure) so lange über starker Flamme im Kolben aus Jenenser Glas erhitzen, bis eine hellgelbe klare Lösung resultiert. Die Flüssigkeit, welche nach dem Eiskalten zu einem farblosen Krystallbrei erstarrt, wird unter Eiskältemantel mit wenig Wasser verdünnt und in ein höchstens 150 ccm fassendes Kochflaschchen gebracht, darauf wird sie mit konzentriertem Ammoniak alkalisch gemacht, furchtet man, daß das Volumen des Kochflascheninhaltes zu groß werden sollte, so kann man auch gasförmiges Ammoniak einleiten. Nach Hinzufügen von etwas Salmiaklösung versetzt man die Flüssigkeit mit wenigen Tropfen farblosen Schwefelammoniums und füllt bis zum Halse der Flasche mit Wasser auf. Der entstehende Niederschlag von Schwefeleisen wird nach völligem Absetzen, am besten erst nach mehr als sechsstündigem Stehen in der Wärme, auf einem aschenfreien Filterchen gesammelt, indem zuerst die über dem Niederschlage stehende klare Lösung, dann zum Schlusse der Niederschlag selbst auf das Filter gebracht wird. Bedient man sich dabei geringer Druckdifferenz, so kann man die ganze Flüssigkeit binnen weniger Minuten filtrieren. Nachdem so das Schwefeleisen von der Hauptmenge der Salze befreit ist, wird der Filterinhalt durch Übergießen mit wenig verdünnter Schwefelsäure gelöst, in das noch Spuren des Schwefeleisens enthaltende Flaschchen filtriert, und das Filter mit destilliertem Wasser ausgewaschen. Nun wird dasselbe in einer größeren Platinschale verascht, die minimalen Mengen Eisenoxyd, welche am Filter festhaften, werden durch Schmelzen mit einer kleinen Menge Kaliumsulphat aufgeschlossen. Unterdessen hat man die Hauptmenge durch

¹⁾ Z. anal. 88, 433 (1899)

²⁾ Arch. f. Anat. u. Physiol. 1897, 556 — Siehe S. 318

Kochen von gelostem Schwefelwasserstoff befeuert und auf wenige Kubikzentimeter eingeengt. Sie wird nun gleichfalls in die Platinschale gebracht und darin die Schmelze von Eisenoxyd und Kalumbisulfat unter Erwärmen aufgelöst. Schließlich wird in einem mit Kohlendioxyd gefüllten Kolbchen mit einem eisenfreien Zinkstabchen reduziert, nach einer halben Stunde der Zinkstab herausgefischt¹⁾ und das Eisen mit Kaliumpermanganatlosung titriert.

Für die Bestimmung des Eisens im Hain muß die beschriebene Methode folgendermaßen modifiziert werden. Der Hain (300—400 ccm) wird im resistenten Glaskolben mit 25—30 ccm reiner rauchender Salpetersäure versetzt und über starker Flamme auf ein kleines Volumen eingedampft. Unter Hinzufügung von 20 bis 30 ccm konzentrierter Schwefelsäure, eventuell noch mit Hilfe einiger Gramme Ammoniumnitrat, wird dann bis zu Ende oxydiert. Hat man so innerhalb $\frac{3}{4}$ Stunden den Hain aufgeschlossen, so wird in gleicher Weise weiter verfahren wie bei anderen Substanzen.

Jodometrische Bestimmung des Eisens²⁾ unter Benutzung der „Säuregemisch-Veraschung“³⁾

Erfordernisse

1. Eisenchloridlosung, enthaltend 2 mg Fe in 10 ccm. Die selbe wird hergestellt, indem man 20 ccm der Fieseriuschen Eisenchloridlosung⁴⁾, welche 10 g Eisen im Liter enthält, mit 2 ccm konzentrierter Salzsäure (sp. Gew. 1.19) versetzt und dann genau zum Liter auffüllt. Man bewahrt die Lösung in einer braunen Flasche auf, sie ist sehr lange haltbar.

2. Thiosulfatlosung, ca. $\frac{1}{200}$ normal. Man löst 40 g Natriumthiosulfat in einem Liter Wasser. Aufbewahrung in brauner Flasche. Diese sehr haltbare Lösung verdünnt man für den Verbrauch von ca. einer Woche um das 40fache, z. B. 5 ccm auf 200 ccm annähernd.

3. Starkelosung. Ein Gramm lichter Stärke (von Scheerling) wird 10 Minuten lang mit einem halben Liter Wasser gekocht.

4. Zinkreagens. Etwa 20 g Zinksulfat und 100 g Natriumphosphat werden jedes für sich in Wasser gelöst und in einem Litermeßkolben vereinigt, das ausgefallene Zinkphosphat mit verdünnter Schwefelsäure gerade gelöst und auf einen Liter verdünnt.

Titrierstellung der Thiosulfatlosung

Vor jedem Versuche muß der Titer der Thiosulfatlosung neuerdings gestellt werden.

¹⁾ Sicherer ist es wohl, das Zink sich vollständig lösen zu lassen. Vgl. Mitscherlich, *J. pr. Anat. u. Physiol.*, Physiol. Abt., 1902, 362 —

²⁾ Siehe auch *Arch. f. Anat. u. Physiol.*, Physiol. Abt., 1902, 362 — *Z. physiol.* 37, 120 (1902), 48, 33 (1904) — Glikin, *B.* 41, 911 (1908).

³⁾ Siehe S. 318.

⁴⁾ *Quart. Anal.* 1, 222. — Auch von Kohlbaum-Berlin zu beziehen.

10 ccm der Eisenchloridlosung werden mit etwas Wasser, einigen Kubikzentimetern Starkelosung und etwa 1 g Jodkalium versetzt und bei 50—60° mittels der Thiosulfatlosung titriert. Die Losung muß nach der Titration mindestens 5 Minuten farblos bleiben, färbt sie sich früher violett, so muß noch etwas Thiosulfatlosung zugesetzt werden. Die verbrauchten Kubikzentimeter entsprechen dann gerade 2 mg Eisen.

Ausführung der Eisenbestimmung

Die nach S 266 aufgeschlossene Losung wird mit Wasser verdünnt, 20 ccm Zinkreagens und hierauf unter Abkühlen so lange Ammoniak zugefügt, bis der weiße Niederschlag gerade verschwindet,¹⁾ und zum lebhaften Kochen eihitzt. Es scheidet sich ein krystallinisches Zinkeisenphosphat aus, das sich leicht absetzt und durch Dekantation gewaschen wird. Dabei wird ein Filter von höchstens 3 1/2 cm Radius benutzt. Das Filtrat darf mit Salzsäure und Rhodankalium keine Eisenreaktion geben, widrigenfalls das Kochen fortgesetzt werden muß.

Der gut gewaschene Niederschlag wird in verdünnter heißer Salzsäure gelöst, mit Ammoniak abgestumpft, bis gerade der weiße Zinkniederschlag erscheint, und dieser in der Hitze durch tropfenweises Zugabe von Salzsäure eben gelöst, und nach dem Abkühlen auf 50—60° mit der Thiosulfatlosung titriert, ebenso wie bei der Titerstellung der letzteren angegeben.

20 ccm Zinkreagens sind ausreichend für 5—6 mg Eisen. Man wählt die Substanzmenge so, daß darin 2—3 mg Eisen vorhanden sind, z. B. bei Blut 5—10 g, bei getrockneten Faeces 3—5 g.

Hat man selbst in großen Mengen Substanz, z. B. in 500 ccm Harn, sehr wenig Eisen, so muß man genau gemessene 10 ccm Eisenchloridlosung vor dem Hinzufügen des Zinkreagens hinengeben, um vollständige Jodabscheidung zu erhalten, was natürlich bei der Berechnung berücksichtigt werden muß.

Ripper²⁾ bestimmt den Eisengehalt in Pflanzen- und Tieraschen maßanalytisch durch Titration des in Eisenchlorid verwandelten Metalls mittels Jodkaliumlosung, nach einer von Schwarzer³⁾ ausgearbeiteten Methode. Das Eisen der Asche wird durch salpetersäurefreie Wasserstoffsuperoxydlosung vollkommen oxydiert und die

¹⁾ Enthält die Aschenlösung Erdalkaliphosphate in größerer Menge, so bleibt natürlich der weiße Niederschlag bestehen. In diesem Falle muß man mittels Lackmuspapier gerade schwach ammoniakalisch machen. In den meisten Fällen ist aber der flockige Zinkniederschlag von der Erdalkaliphosphatfällung leicht zu unterscheiden.

²⁾ Ch. Ztg. 18, 133 (1894).

³⁾ J. pr. (2), 3, 130 (1871).

nicht zu verdünnte schwach salzsaure Oxydlosung in einem mit einem Uhrglase bedeckten Becherglaschen mit 15 g Jodkalium und bis zu 0.3 cem Salzsaure zirka eine Viertelstunde lang auf 50–60° erhitzt. Man titriert dann mit $\frac{1}{100}$ Thiosulfatlösung und Stärelösung.

Bei Anwesenheit von Mangansalzen ist diese Methode nicht anwendbar.

Methode von Gottlieb (Fällung des Eisens als Berlinerblau)
Arch f exp Path 26, 139 (1889)

Methode von Jolles (Fällung des Eisens mit Nitrosobetanaphthol)
Z anal 36, 154 (1897)

Siehe auch Damaskin, Arb d pharmakol Inst zu Dorpat
Herausg v Kobelt 7, 40 (1891)

Über spektrophotometrische Eisenbestimmung siehe
Horner, Z physiol 11, 89 (1897)

In den Eisenchloriddoppelsalzen der Pyryliumverbindungen bestimmen Decker und v Fellenberg¹⁾ Eisen und Chlor in ein und derselben Probe.

Etwas 0.2 g Substanz werden in 15 cem Alkohol gelöst, mit Wasser auf 200 cem verdünnt und etwa 2 Stunden unter Zusatz von wenigen Tropfen Salpetersäure, um die Fällung von basischen Eisensalzen zu verhüten, auf dem Wasserbade erhitzt. Man filtriert von der Base, die sich oft in Form von unlöslichen Krystallen ausgeschieden hat, und fällt in der nur noch Anorganisches enthaltenen Flüssigkeit das Eisen mit Ammoniak und in dem Filtrate das Chlor nach den üblichen Verfahren aus.

Auch explosive Eisenoxide kommen vor. Ein derartiges Salz der Formel $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{ONC})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, welches der Elementaranalyse unüberwindliche Schwierigkeiten bereitet, versetzt man mit wenig verdünnter Schwefelsäure, dampft ein und raucht ab. Der Rückstand wird in Salzsaure unter Zusatz von Salpetersäure aufgelöst, und das Eisen und Natrium auf gewöhnlichem Wege (als Fe_2O_3 und Na_2SO_4) bestimmt.²⁾

Faktorentabelle

Gefunden	Gesucht	Faktor	2	3	4	5
$\cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 = 160$	$\text{Fe}_2 = 112$	0.70000	1.40000	2.10000	2.80000	3.50000
	6	7	8	9	log	
	4.20000	4.90000	5.60000	6.30000	0.84510 — 1	

¹⁾ Ann 356, 291, Ann (1907)

²⁾ Ann 280, 337 (1894)

Faktorentabelle

Gefunden	Gesucht	Faktor	2	3	4	5
$\text{FePO}_4 = 151$	$\text{Fe} = 56$	0 37086	0 74172	1 11258	1 48344	1 85431
	6	7	8	9	log	
	2 22517	2 59603	2 96689	3 33775	3 69921	— 1

15 Fluor F = 19

Die Elementaranalyse fluorhaltiger aromatischer Substanzen laßt sich nach Wallach und Heusler¹⁾ ohne Schwierigkeiten bei Anwendung von Bleichromat ausführen.

Das Fluor durch Glühen der Substanzen mit Kalk im Glasrohr als Fluorcalcium abzuscheiden gelingt dagegen durchaus nicht, man kann vielmehr die übrigen Halogene nach dieser Methode oder nach Carius bestimmen, ohne daß das Fluor abgespalten wurde. Beekman²⁾ bestimmt aber das Fluor in aromatischen Fluor-Verbindungen nach der Kalkmethode in einer Platinröhre, die natürlich viel stärkeres Erhitzen gestattet, löst dann in verdünnter Essigsäure und glüht das zurückbleibende Fluorcalcium.

Zur Analyse von Fluorbenzol³⁾ wud die Substanz mit trockenem Benzol verdünnt und nach dem Hinzufügen von Natrium draht in zugeschmolzenem Rohre auf 100° erhitzt. Nach einigen Tagen wird das Rohr geöffnet, der Inhalt in eine Platinschale gesput, derart, daß das überschussige Natrium mit Alkohol in Lösung gebracht wird. Nach dem Verdunsten der Hauptmenge des Alkohols und Benzols wird das noch vorhandene Alkoholat in der Schale abgebrannt und das rückständige Gemenge von Fluornatrium und Natriumcarbonat nach Fieserius⁴⁾ verarbeitet.

Auch für den qualitativen Nachweis von Fluor in organischen Substanzen wird das metallische Natrium meist zu verwerfen sein, wenigleich zu berücksichtigen bleibt, daß z. B. in den Diphenylverbindungen das Fluor erheblich fester gekettet ist als in den Benzolderivaten.

In der o-o-Fluorinitrobenzoesäure konnte übrigens van Loon⁵⁾ nach obiger Methode das Halogen nicht nachweisen, da die Säure mit Natrium sofort unter Wasserstoffentwicklung ein in Benzol unlösliches Salz bildet, welches von Natrium nicht weiter zersetzt werden

¹⁾ Ann. **243**, 243 Ann. (1888)

²⁾ Rec. **23** 239 (1905) — Holloman und Beekman, Rec. **23**, 225 (1905) — Holloman, Rec. **24**, 140 (1905)

³⁾ Wallach und Heusler, Ann. **243**, 243 (1888)

⁴⁾ Quant. Anal., 6. Aufl., **1**, 428

⁵⁾ Diss., Heidelberg 1890, S. 17

kann. Wohl aber kann man das Fluor nachweisen, indem man 50 mg der Säure mit 0.2 g chemisch reinem Natriumhydroxyd und einem Tropfen Wasser vorsichtig im Platintiegel schmilzt, dann die Schmelze auflöst, filtriert, mit Essigsäure eindampft und die Flußsäure mit konzentrierter Schwefelsäure in Freiheit setzt, um sie an ihrer ätzenden Wirkung auf Glas zu erkennen¹⁾

Eine Elementaranalyse kann nicht entscheiden, ob eine Oxy- oder eine Fluornitrobenzoesäure vorliegt, ist doch die Hydroxylgruppe (= 17) fast ebenso groß wie Fluor (= 19)

Fluorhaltige Derivate von Eiweißkörpern untersuchen Blum und Vaubel²⁾ durch Schmelzen der Substanz mit Ätznatron und Salpeter im Nickelriegel, Lösen, Filtrieren, Ansäuern mit Essigsäure und Fällen mit Chlorbarium. Der erhaltene Niederschlag, welcher neben Fluorbarium noch Bariumsulfat zu enthalten pflegt, wird gegluht und gewogen, darauf wird nochmals konzentrierte Schwefelsäure zugefügt, gegluht und aus der Differenz der Gewichte vor und nach Zusatz von Schwefelsäure der Gehalt an Fluor berechnet

Die Derivate der Fettreihe geben viel leichter ihr Fluor ab³⁾ als die aromatischen Substanzen. So zersetzen sich die von Landolph⁴⁾ untersuchten Fluorborverbindungen schon in Berührung mit wässriger Chlorcalciumlösung

Die Substanz wird in kleine Röhrchen eingefüllt, die auf beiden Seiten ausgezogen sind. Das eine der ausgezogenen Enden wird abgeschnitten und das Röhrchen sogleich bis auf den Boden einer etwas weiteren Probierrohre, die mit einer Chlorcalciumlösung gefüllt ist, eingetaucht. Beim nachherigen vorsichtigen Erhitzen mischt sich die zu analysierende Substanz allmählich mit der wässrigen Lösung des Salzes und wird unter Bildung von Fluorcalcium und Borsäure zerlegt. Man gießt hierauf die Flüssigkeit, nachdem das Röhrchen gehörig mit Wasser ausgespült worden ist, in eine Porzellanschale, verdünnt mit destilliertem Wasser, neutralisiert mit Ammoniak und erhitzt einige Zeit zum Sieden, um sicher zu sein, daß die Zersetzung vollständig ist. Man filtriert vom unlöslichen Fluorcalcium ab und wäscht mit Wasser aus, bis salpetersaures Silber keine Trübung mehr hervorbringt. Um das während des Erhitzens sich bildende kohlen saure Calcium zu entfernen, kann man dem Waschwasser etwas Essigsäure oder Salpetersäure zusetzen. Das Fluorcalcium wird hierauf getrocknet, gegluht und gewogen

In ähnlicher Weise untersuchte Meslans⁵⁾ das Acetylfluorid. 0.4—0.5 g Substanz in flüssigem Zustande werden rasch in eine mit eingeriebtem Stopfel versehene Flasche gegossen, in der sich eine reine Calciumacetatlösung befindet. Man verschließt und schüttelt

¹⁾ Siehe auch V. Meyer und van Loon, B 29, 841 (1896)

²⁾ J. pr. (2), 57, 383 (1898)

³⁾ Siehe auch Paternò und Spallino, Atti Lincei (5), 16, II, 160 (1907)

⁴⁾ B 12, 1587 (1870)

⁵⁾ C. r. 114, 1072 (1891)

Das Acetylfluorid zersetzt sich, und gelatinöses Fluorcalcium scheidet sich aus. Man spült in eine Platinschale, dampft zur Trockne und glüht, nimmt wieder mit Essigsäure auf, verdampft auf dem Wasserbade, bis aller Geruch nach Essigsäure verschwunden ist, löst das Calciumacetat in heißem Wasser, dekantiert, filtriert, wascht, trocknet und glüht.

Die Verbrennung wurde, ebenso wie von Moissan beim Methylfluorid¹⁾ und Äthylfluorid²⁾, in einer Kupferöhre, welche mit einer Mischung von 80 Teilen Kupferoxyd und 20 Teilen Bleioxyd gefüllt war, im Sauerstoffstrom vorgenommen. Die Enden der Rohre werden durch bleierne Schlangenrohre, durch welche Wasser zirkuliert, gekühlt. Mittels Korkstopfen sind einerseits die Absorptionsgefäße, andererseits das Zuführungsrohr für das Fluoralkyl angefügt, welches langsam über die dunkelrot glühende Oxydschicht geleitet wird. Schließlich wird 25 Minuten lang Sauerstoff eingeleitet.

Die Bestimmung des Fluors in gasförmigen organischen Fluorverbindungen bewirkt Meslans³⁾ durch Oxydation mit Sauerstoffgas. Bei Vorhandensein genügender Mengen Wasserstoff wird das gesamte Fluor in Fluorwasserstoffsäure verwandelt. Diese läßt sich alsdann titrimetrisch mit Normallauge bestimmen oder gewichtsanalytisch nach Umwandlung in das unlösliche Calciumfluorid.

Bei der Untersuchung bedient sich Meslans folgenden Apparates. Ein Kolben aus starkem Glase (Glas für Verbrennungsrohren) von ca. 500 ccm Inhalt ist durch einen Gummistopfen geschlossen, der drei Bohrungen besitzt. Durch die eine Bohrung geht ein mit Glashahn versehenes Glasrohr, in welches ein Platinrohr eingeschmolzen ist. Letzteres reicht bis in das Innere des Kolbens. Durch die beiden anderen Öffnungen des Gummistopfens sind zwei Glasrohre geführt, in welche je ein starker Platindraht eingefügt ist. Der eine Platindraht steht im Innern des Kolbens in Berührung mit der Platinrohre, während der andere parallel zu demselben verläuft. Die Platinrohre ist von einer Spirale aus dünnem Platindraht umgeben, deren eines Ende mit dem zweiten Platindraht in Verbindung gebracht ist, während ihr anderes Ende die Platinrohre berührt. Vermittels Durchleitens eines elektrischen Stromes läßt sich die Spirale zum Glühen bringen.

Bei der Ausführung des Versuches beschückt man den Kolben mit verdünnter Kalilauge von bekanntem Gehalte, evakuiert ihn und läßt alsdann etwa 400 ccm Sauerstoffgas eintreten. Der Druck im Innern soll etwa 10 mm betragen. Durch die mit Glashahn versehene Glasrohre leitet man langsam eine gemessene Menge des zu bestimmenden Gases ein. Beim Austritt aus der Platinrohre verbrennt es sofort an der glühenden Spirale. Faßt man dabei den Kolben

¹⁾ Ann. Chim. Phys. (6), 19, 206 (1890).

²⁾ C. r. 107, 993 (1888).

³⁾ Bull. (3), 9, 109 (1893) — Z. anal. 33, 470 (1894).

mit der Hand am Halse, bringt ihn in eine fast horizontale Lage und schwenkt die Flüssigkeit so um, daß sie die Wände des Kolbens an allen Stellen des Bauches bespült, so laßt sich eine sofortige Absorption der gebildeten Fluorwasserstoffsäure bewirken, und das Glas bleibt unangegriffen. Sobald die bestimmte Menge des zu analysierenden Gases in den Kolben eingeführt ist, schließt man den Gaszufuß ab und leitet noch einige Kubikzentimeter Luft ein, um die in der Platinochse befindlichen Anteile des Gases ebenfalls zur Verbrennung zu bringen.

Man hat nun nur noch nötig, durch Titration das überschüssige Alkali zu bestimmen, um die Menge der absorbierten Flußsäure zu erfahren.

Will man das Fluor gewichtsanalytisch bestimmen, so verfährt man in gleicher Weise, nur daß man an Stelle der Kalilauge eine genügende Menge Kalkmilch in den Kolben bringt. Nach Absorption der Flußsäure dampft man die Masse, welche Fluorcalcium, Atzkalk und Calciumcarbonat enthält, zur Trockne ein und glüht den Rückstand, um das Fluorcalcium leichter filtrieren zu können. Alsdann sauert man mit Essigsäure an und verfährt in der bekannten Weise zur Bestimmung des Fluors¹⁾.

Moissan benutzt zur Fluorbestimmung in den Fluoralkylen die Zersetzbarkeit derselben durch konzentrierte Schwefelsäure.

Man bringt nach seiner Vorschrift²⁾ ein abgemessenes Volumen der Fluorverbindung, welches sich in einer durch Quecksilber abgesperrten Meßröhre befindet, mit ausgekochter Schwefelsäure zusammen. Durch Schütteln wird fast die ganze Menge des Gases zur Absorption gebracht. Laßt man nun sieben bis acht Tage stehen, so findet sich alles Fluor in Fluorsilicium umgewandelt vor, das in ein anderes Meßrohr übergefüllt und seinem Volumen nach bestimmt wird.

Aromatische Fluorverbindungen, welche das Fluor in der Seitenkette enthalten, wie das *o*-Di- und Trifluorotoluol und das 1', 1'-Difluor-1'-Chlorotoluol, sind leicht durch Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure auf 200° oder durch Erhitzen mit Wasser bis auf 150° im Rohre, manchmal schon bei gewöhnlicher Temperatur oder beim Kochen am Rückflußkühler hydrolysierbar³⁾.

Auch explosive Fluorverbindungen sind beschrieben worden, wie das Trifluorbromathylen (Swarts⁴⁾).

Fluorbestimmung in Vegetabilien, Ost, B 26, 151 (1893) —
 „ in Zähnen Gabriel Z anal 31, 522 (1892) —
 Hempel u Scheffler, Z anorg 20,
 1 (1899)

¹⁾ Fresenius, Quant Anal 6 Aufl, 1, 529

²⁾ C r 107, 994 (1888)

³⁾ Swarts, Bull Ac roy Belg (3), 35, 375 (1898) — Bull Ac roy Belg (3), 39, 414 (1900)

⁴⁾ Bull Ac roy Belg (3), 37, 357 (1899)

Faktorentabelle

Gefunden	Gesucht	Faktor	2	3	4	5
$\text{CaF}_2 = 78$	$\text{F}_2 = 38$	0 48718	0 97430	1 46154	1 94872	2 43590
	6	7	8	9	log	
	2 92307	3 41025	3 89743	4 38461	0 68769	— 1

Gefunden	Gesucht	Faktor	2	3	4	5
$\text{SiF}_4 = 104 4$	$\text{F}_4 = 76$	0 72797	1 45594	2 18391	2 91188	3 63985
	6	7	8	9	log	
	4 30781	5 09578	5 82375	6 55172	0 80211	— 1

16 Gold $\text{Au} = 197 2$

Das Gold organische Doppelsalze läßt sich fast immer leicht durch Glühen der Substanz im Porzellantiegel bestimmen, doch gibt es auch flüchtige Goldverbindungen, wie das Diäthylgoldbromid $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AuBr}$, das bei 58° schmilzt, bei raschem Erhitzen auf 70° explodiert und schon bei Zimmertemperatur sehr leicht verdunstet.

Zur Analyse dieser Substanz und ähnlicher Verbindungen löst man in Chloroform, fügt eine Lösung von Brom in Chloroform zu, dampft langsam zur Trockne und glüht¹⁾

Wenn die zu untersuchende Substanz kostbar ist, empfiehlt sich die Scheiblersche Methode,²⁾ bei welcher sowohl die Substanz erhalten bleibt, als auch nach der Goldbestimmung noch eine Chlorbestimmung möglich ist.

Eine abgewogene Menge des Salzes wird in Wasser gelöst oder bei schwerlöslichen Substanzen nur dann suspendiert und mit metallischem Magnesium (am besten Magnesiumband) in Berührung gebracht,³⁾ wobei das Gold unter Wasserstoffentwicklung gefällt wird. Man kann bei schwer löslichen Substanzen auch auf dem Wasserbade operieren und mit einer passenden Säure ansäuern. Das abgeschiedene Gold läßt sich leicht mittels Dekantation durch ein Filter auswaschen. Danach entfernt man die zur Chlorbestimmung dienenden Filtrate

¹⁾ Pope und Gibson, *Proc* 28, 245 (1907) — *Soc* 91, 2064 (1907)

²⁾ B 2, 295 (1869)

³⁾ Man überzeuge sich durch einen Vorversuch, ob das Magnesium in verdünnter Salzsäure rückstandlos löslich ist

und wascht das Gold mit verdünnter Salzsäure, um Magnesium und Magnesiumhydrat zu beseitigen. Diese Methode wurde später nochmals von G. Villiers und Fr. Borg¹⁾ empfohlen, ihr Prinzip stammt von Roussin und Comaille²⁾.

Man kann auch das Gold als Schwefelgold fallen und glühen. Im Filtrate wird das Chlor bestimmt (Beigh³⁾).

Die „normalen“ Golddoppelsalze sind nach der Formel $R \cdot HCl \cdot AuCl_3$ zusammengesetzt, die „modifizierten“ Goldsalze besitzen die Formel $R \cdot AuCl_4$ ⁴⁾.

Das explosive Diazobenzolgoldchlorid $C_6H_5N_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$ zersetzt Gieß⁵⁾ in alkoholscher Lösung mit Schwefelwasserstoff und glühte das abgeschiedene Schwefelgold.

Über Auosalze siehe Gadamer, Arch. 234, 31 (1896) und Schacht, Inaug.-Diss. Marburg 1897, S. 16 — Heilmann, B. 38, 2813 (1905).

Weiteres über Goldsalze siehe S. 796.

17. Kalium $K = 39.15$

Bei der Elementaranalyse kaliumhaltiger Substanzen bleibt das Metall als Carbonat zurück. Genauer als die Wägung der solcherart zurückgehaltenen Kohlensäure, ist es, dem zu analysierenden Salze Substanzen zuzufügen, welche alles Kohlendioxyd auszutreiben gestatten. Als solche Zusätze werden Antimonoxyd, phosphorsaures Kupfer, Borsäure oder chromsaures Blei empfohlen, letzteres ist, mit $\frac{1}{10}$ seines Gewichtes Kalumbichromat gemischt, besonders für den angegebenen Zweck geeignet⁶⁾.

Will man in derselben Probe gleichzeitig das Alkali bestimmen, so verfährt man nach Schwarz und Pastrovich⁷⁾ folgendermaßen.

Man stellt sich durch Fällen von reinem, neutralem Kaliumchromat mit Quecksilberoxydulmilch und Auswaschen des chromsauren Quecksilbers durch Dekantation reines Quecksilberchromat dar, trocknet dieses und glüht es in einem Porzellantiegel aus, wo bei ein sehr fein verteiltes reines Chromoxyd zurückbleibt. Dieses wird mit dem abgewogenen, organischen Salze im Überschuss innig vermischt und in ein nicht zu kleines Platin- oder Porzellanschiffchen übertragen. Beim Verbrennen mit Sauerstoff werden die Carbonate der Alkalien und alkalischen Erden gänzlich in neutrale Chromate

¹⁾ C. r. 116, 1524 (1892).

²⁾ Z. anal. 6, 100 (1897).

³⁾ Arch. 242, 425 (1904).

⁴⁾ Stohr, J. pr. (2), 45, 37 (1892) und Saggan, Inaug. Diss. Kiel 1892, S. 18 — Brandes und Stohr, J. pr. (2), 52, 504 (1895) — Salikowski, B. 31, 783 (1898).

⁵⁾ Ann. 187, 52, 69, 91 (1866).

⁶⁾ Gleiches gilt auch von den übrigen Alkalien und bis zu einem gewissen Grade auch von den Erdalkalien — Siehe auch S. 162.

⁷⁾ B. 18, 1641 (1880).

verwandelt, die Kohlensäure also vollständig gewonnen. Selbst stickstoffhaltige Substanzen lassen sich so ohne Gefahr der Bildung von Stickoxyden verbrennen, wenn man nur durch Maßigung des Sauerstoffstroms im Anfange dafür sorgt, daß das vorgelegte, metallische Kupfer bis zuletzt unoxydiert bleibt. Wird nach dem Erkalten das Schiffchen vorsichtig herausgezogen, so läßt sich durch die Bestimmung der darin enthaltenen Chromate auch die in den Salzen vorhandene Base genau bestimmen. Bei den löslichen Alkalichromaten geschieht dies am einfachsten mittels einer $\frac{1}{10}$ -Bleisäurelösung, die man zu der aus dem Schiffcheninhalte erhaltenen, wässrigen Lösung so lange zuzießen läßt, bis eine herausgenommene Probe einen Tropfen Silberlösung nicht mehr rot färbt. Bei den Chromaten der alkalischen Erden verfährt man bequem nach der älteren Methode, indem man den Schiffcheninhalt mit einer sauren Eisenoxydsalzlösung von bekanntem Gehalte im Überschuß versetzt und das nicht oxydierte Eisenoxyd im Filtrate mit titrierter Permanganatlösung zurückmißt.

Nur bei explosiven Nitroprodukten, wie z. B. Kaliumperkrat, ist es nötig, die Substanz zuerst mit Chromoxyd und dann mit einem Überschuß von Kupferoxyd zu mischen. Die Trennung des gebildeten Chromates von dem Kupferoxyd macht keine Schwierigkeiten.

Zur Kaliumbestimmung selbst verkohlt man nach Kammerer die Substanz bei möglichst niedriger Temperatur im Platintiegel, bringt nach dem Erkalten einige Kristalle reinen schwefelsauren Ammoniums zu der kohligen Masse, spült diese mit etwas Wasser vorsichtig zusammen und verjagt nun durch Erhitzen des Öhres des Tiegeldeckels zuerst das Wasser und das entstehende Ammoniumcarbonat, später durch gelindes Erhitzen des Tiegelbodens das überschüssige Ammoniumsulfat. Man behandelt nun noch in gleicher Weise mit geringen Mengen salpetersauren Ammoniums und glüht schließlich.

Bei vielen Substanzen kann man auch gleich zu Beginn der Operation freie Schwefelsäure zusetzen, doch ist dann manchmal starkes Schäumen und ein Verlust durch Verspritzen kaum zu vermeiden.

Über Kaliumbestimmung im Harn siehe Pribram und Gregoi, Z. anal. 38, 401 (1899) — Alkalienbestimmung in Pflanzensubstanzen Neubauer, Z. anal. 43, 14 (1908).

Explosive Kaliumverbindungen, wie z. B. das diazoathan-sulfosaure Salz,¹⁾ dampft man mit verdünnter²⁾ Schwefelsäure auf dem Wasserbade ein und erhitzt hierauf langsam zum Glühen.

Explosive Kaliumsalze von Nitroverbindungen dampft man im

¹⁾ E. Fischer, Ann. 190, 303, Ann. (1879) — Van Dorp, Rec. 8, 195, 198 (1889).

²⁾ Am besten alkoholische. Siehe S. 255.

Platintiegel mit Ammoniumsulfid ab, behandelt dann vorsichtig mit rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure, und raucht endlich ab ¹⁾

Faktorentabelle

Gefunden	Gesucht	Faktor	2	3	4	5
$K_2SO_4 = 174.4$	$K_2 = 78.3$	0.44007	0.89814	1.34721	1.79628	2.24536
	6	7	8	9	log	
	2.69443	3.14350	3.59257	4.04164	0.05231	— 1

18 Kobalt Co = 59

Zur Bestimmung des Kobalts in organischen Salzen glüht man die Substanz vorsichtig und wägt das zurückbleibende Kobaltoxydul, man bekommt dabei aber leicht, auch nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure, infolge von Kohlenstoffanschluß zu hohe Zahlen.

Genauere Resultate erhält man, wenn man die Kobaltverbindung im Roseschen Tiegel im Wasserstoffstrome erhitzt und so metallisches Kobalt zur Wägung bringt. Letzteres Verfahren empfiehlt sich auch für flüchtige Kobaltverbindungen ²⁾.

Oder man oxydiert die Substanz mit Natronlauge und Brom, filtriert das ausgeschiedene Oxyd ab und bestimmt das Metall elektrolytisch ³⁾.

Seltener ⁴⁾ bestimmt man das Kobalt als Sulfat. Eine Bestimmung des Kobalts als Co_3O_4 gibt Vaillant ⁵⁾ an.

Kobaltpikrat explodiert beim Erhitzen ⁶⁾.

Faktorentabelle

Gefunden	Gesucht	Faktor	2	3	4	5
$CoO = 75$	$Co = 58$	0.78667	1.57333	2.35000	3.14666	3.93333
	6	7	8	9	log	
	4.72000	5.50666	6.29333	7.07999	0.89580	— 1

¹⁾ Loemann und Grandmougin, B 41, 1306 Ann (1908)

²⁾ Gsch, M 21, 106 (1900)

³⁾ Clinch, Diss., Göttingen 1904, S 48 — V J Meyer, Diss., Berlin 1905, S 36

⁴⁾ Reitrenstein, Z anorg 18, 275 (1898)

⁵⁾ Bull (8), 15, 517 (1896)

⁶⁾ Silberiad und Philips, Soc 98, 488 (1908)

Faktorentabelle

Getunden	Gesucht	Faktor	2	3	4	5
$\text{CoSO}_4 = 155,1$	$\text{Co} = 59$	0 38050	0 76100	1 14149	1 52199	1 90249
	6	7	8	9	log	
	2 28299	2 66349	3 04398	3 42448	0 58035	— 1

19 Kupfer $\text{Cu} = 63,6$

Gewöhnlich wird in organischen Substanzen das Kupfer durch Gluhen, zuletzt unter Zusatz von salpetersaurem Ammonium oder freier Salpetersäure als Oxyd bestimmt¹⁾ Meist ist indessen diese Vorsicht nicht vonnöten, dann genügt energisches Gluhen bei geöffnetem Tiegel.

Die Kupfersalze der β -Diketone und ähnlicher die Gruppe $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}-$ enthaltender sauerartigen Verbindungen sind mehr oder weniger flüchtig²⁾ und können daher nicht für sich allein, selbst nicht im Sauerstoffstrom, gegluht werden, ohne Verlust an Kupfer zu erleiden. Andererseits lassen sie sich größtenteils mit Salpetersäure an der Luft nicht oxydieren, weil hierbei leicht Explosionen stattfinden, welche nur in umständlicher Weise zu vermeiden sind. Auch führt die Oxydation durch dasselbe Mittel in zugeschmolzenen Röhren häufig zu sehr unbefriedigenden Resultaten.

Das isovaleriansäure Kupfer ist ebenfalls flüchtig, sogar unzersetzt sublimierbar³⁾ ebenso, wenn auch in geringerem Maße, das benzoessäure und cycloalipharsäure Kupfer⁴⁾.

Manchmal gelingt es allerdings doch, die Zersetzung mittels Salpetersäure durchzuführen⁵⁾ oder mit Natronlauge zu fallen und das so abgeschiedene Kupferoxyd zu bestimmen,⁶⁾ auch werden die getrockneten Kupfersalze durch sehr vorsichtiges Erhitzen in vielen Fällen verlustlos zersetzt⁷⁾ wo dies aber nicht möglich ist, empfiehlt es sich, das Kupfer mittels Schwefelwasserstoffs zu fallen.

1) Natürlich tritt, wenn man schon vor dem Zersetzen der organischen Substanz Ammoniumnitrat zusetzt, wie dies Rindl und Simonis getan haben [B 41 839 (1908)], sehr leicht Verpuffung ein — Man verwende nicht festes Ammoniumnitrat, sondern je einen Tropfen einer konzentrierten wässrigen Lösung, mit welcher man das Kupferoxyd trinkt.

2) Combes, C r 105, 870 (1887) — E. F. Ehrhardt, Diss., München 1889, S. 20 — Walker, B 22, 3246 (1889) — Claisen, Ann 277, 170 (1893) — Siehe auch Motylewski, B 41, 794 (1908).

3) Kinzel, Ph C-H 43, 37 (1912).

4) Kunz-Krause u. Richter, Arch 245, 34 (1907).

5) Diekmann u. Stein, B 37, 3391 (1904).

6) Kircher, Diss 1885, S. 35.

7) Schulze u. Winterstein, Z physiol 45, 46, Ann (1906).

Man kann zu diesem Behufe entweder mit Lösungen operieren, wie Dimioth¹⁾, der ein explosives Kupfersalz mit Salzsäure zersetzt und dann Schwefelwasserstoff einleitet oder man operiert mit dem trockenen Salze

Nach Walker verfährt man in solchen Fällen so, daß eine abgewogene Menge Substanz in einen Roseschen Tiegel hineingebracht und der Wirkung eines Schwefelwasserstoffstromes ausgesetzt wird. Die Zersetzung findet schon in der Kälte statt und darf nach Verlauf von 15--20 Minuten als vollendet betrachtet werden. Man erwärmt dann gelinde unter fortwährendem Durchleiten des Schwefelwasserstoffstromes, um das frei gewordene Keton, resp. dessen etwaige Zersetzungsprodukte, zu verflüchtigen. Nachdem dies stattgefunden, bleibt in dem Tiegel nur Kupfersulfid zurück. Um diese Verbindung in eine wagbare Form überzuführen, leitet man Wasserstoff aus einem mit dem Tiegel durch ein T-Rohr in Verbindung stehenden Entwicklungsapparate hindurch, unterbricht erst dann den Schwefelwasserstoffstrom und glüht bis zu konstantem Gewichte.

Wenn man eine halbe Stunde lang geglüht hat, darf man annehmen, daß die Reduktion zu Kupfersulfur bei nicht zu großen Substanzmengen vollständig ist. Natürlich läßt man im Wasserstoffstrom einkalten. Ein Versuch dauert in der Regel anderthalb Stunden.

Bemerkenswert ist, daß das dimethylpyrrolincarbonsäure Kupfer von Schwefelwasserstoff in neutraler Lösung überhaupt nicht angegriffen wird, während die Zersetzung in saurer Lösung vollkommen glatt erfolgt.²⁾

Auch sonst ist, zur Verhinderung der Bildung von kolloidalem Kupfer, Fallen in stark saurer Lösung zu empfehlen.³⁾

Vaillant⁴⁾ behandelt das Dithioacetylacetonkupfer mit Schwefelsäure und bestimmt das Kupfer elektrolytisch. Auch für halogenhaltige Kupfersalze, die natürlich nicht direkt geglüht werden können, weil sich sonst Halogenkupfer verflüchtigt, ist Abbrauchen mit Schwefelsäure recht geeignet.⁵⁾

Der Kupferdibromacetessigsäure wurde⁶⁾ mit Soda und Salpeter geschmolzen, in Wasser gelöst, filtriert und das Kupferoxydhydrat geglüht. Im Filtrate konnte das Halogen bestimmt werden.

Analyse des monophenylarsinsäuren Kupfers: La Coste und Michaelis, Ann. 201, 210 (1880). — Explosive Kupferselenverbindungen: Stoecker und Krafft, B. 39, 2199 (1906).

¹⁾ B. 39, 3911 (1906).

²⁾ Zelinsky u. Schlesinger, B. 40, 2886 (1907).

³⁾ Skraup, Ann. 201, 296 Anm. (1880). — Hans Meyer, M. 23, 438 Anm. (1902).

⁴⁾ Bull. (3), 15, 518 (1896). — Über elektrolytische Kupferbestimmung siehe auch Makowka, B. 41, 825 (1908).

⁵⁾ Liebermann, B. 41, 839 (1908).

⁶⁾ Wedel, Ann. 219, 100 (1883). — Siehe Duisberg, Ann. 213, 141 (1882).

Faktorentabelle

Gefunden	Gesucht	Faktor	2	3	4	5
CuO = 79.6	Cu = 63.6	0.79900	1.59799	2.39699	3.19600	3.99500
	6	7	8	9	log	
	4.79397	5.59297	6.39196	7.19096	0.90254 — 1	

Gefunden	Gesucht	Faktor	2	3	4	5
Cu ₂ S = 159.3	Cu ₂ = 127.2	0.79869	1.59739	2.39608	3.19478	3.99347
	6	7	8	9	log	
	4.79216	5.59086	6.38965	7.18825	0.90238 — 1	

20 Lithium Li = 7

Über die Elementaranalyse lithiumhaltiger Verbindungen gelten die S. 275f. für Kaliumsalze gemachten Bemerkungen.

Da das Lithiumcarbonat beim Glühen unzersetzt schmelzbar ist, kann man es als Rückstand im Schiffchen bestimmen.

Sonst führt man das Salz durch Abbrauchen mit Schwefelsäure in das Sulfat über.

Das pikrinsaure Lithium explodiert beim Erhitzen sehr heftig ¹⁾.

Faktorentabelle

Gefunden	Gesucht	Faktor	2	3	4	5
Li ₂ CO ₃ = 74.1	Li ₂ = 14.1	0.18985	0.37969	0.56954	0.75938	0.94923
	6	7	8	9	log	
	2.13908	1.32892	1.51877	1.70861	0.27840 — 1	

¹⁾ Miles Beames und Clarke, B. 12, 1068 (1879) — Silberstein und Phillips, Soc. 98, 475 (1908)

Faktorentabelle

Gefunden	Gesucht	Faktor	2	3	4	5
$\text{Li}_2\text{SO}_4 = 110.1$	$\text{Li}_2 = 14.1$	0.12768	0.25536	0.38304	0.51072	0.63840
	6	7	8	9	log	
	0.76607	0.89375	1.02143	1.14911	0.10012 — 1	

21 Magnesium $\text{Mg} = 24.4$

Die Bestimmung des Magnesiums wird entweder durch direktes Glühen der, eventuell mit ein wenig Salpetersäure angefeuchteten, Substanz — wobei man anfangs nur sehr gelinde erwärmen darf — oder durch Abrauchen des Salzes mit Schwefelsäure und schwaches Glühen, als Magnesiumoxyd bzw. Magnesiumsulfat ausgeführt.

Magnesiumpikrat explodiert beim Erhitzen ¹⁾

Magnesiumdiphenyl wurde durch Wasser von 0° zerlegt und das erhaltene Magnesiumhydroxyd in Salzsäure gelöst, gefällt und als Pyrophosphat gewogen ²⁾

Faktorentabelle

Gefunden	Gesucht	Faktor	2	3	4	5
$\text{MgO} = 40.4$	$\text{Mg} = 24.4$	0.60357	1.20714	1.81070	2.41427	3.01784
	6	7	8	9	log	
	3.62141	4.22498	4.82854	5.43211	0.78073 — 1	

Gefunden	Gesucht	Faktor	2	3	4	5
$\text{MgSO}_4 = 120.4$	$\text{Mg} = 24.4$	0.20229	0.40458	0.60688	0.80917	1.01146
	6	7	8	9	log	
	1.21375	1.41604	1.61834	1.82063	0.30598 — 1	

¹⁾ Silberrad und Philips, Soc 98, 479 (1908)

²⁾ Fleck, Ann 276, 139 (1893)

Faktorentabelle

Gefunden	Gesucht	Faktor	2	3	4	5
$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 222.7$	$\text{Mg}_2 = 48.7$	0.21875	0.43750	0.65625	0.87500	1.09375
	6	7	8	9	log	
	1.31250	1.53125	1.75000	1.96875	0.33995	— 1

22 Mangan Mn = 55

Man führt die betreffenden Salze in der Regel durch starkes Gluhen in Manganoxyduloxyd über,¹⁾ seltener durch Ammoniak und Schwefelammonium in Mangansulfid²⁾ Oder man taucht mit Schwefelsäure im Platintiegel ab, eilutzt bis zum beginnenden Rotglut und wägt als Sulfat³⁾

Manganpikrat explodiert beim Erhitzen⁴⁾

Faktorentabelle

Gefunden	Gesucht	Faktor	2	3	4	5
$\text{Mn}_2\text{O}_4 = 229$	$\text{Mn}_2 = 165$	0.72052	1.44105	2.16157	2.88210	3.60262
	6	7	8	9	log	
	4.32314	5.04367	5.76419	6.48472	0.85765	— 1

Gefunden	Gesucht	Faktor	2	3	4	5
$\text{MnS} = 87.1$	$\text{Mn} = 55$	0.63175	1.26350	1.89524	2.52699	3.15874
	6	7	8	9	log	
	3.79049	4.42224	5.05398	5.68573	0.80054	— 1

¹⁾ Ladenburg, Spl 8 58 (1872) — Schuck, Diss, Münster 1906, S 36

²⁾ Milone, Gazz 15, 227 (1885)

³⁾ V J Meyer, Diss, Berlin 1905, S 41

⁴⁾ Silbeirad und Philips, Soc 93, 487 (1908)

23. Molybden $\text{Mo} = 96$

Organische Molybdenverbindungen sind nur selten dargestellt worden

Das Molybdenacetylaceton¹⁾ ist schon wenig über 90° flüchtig
Das Molybden wurde in dieser Substanz als MoO_3 bestimmt

Faktorentabelle

Gefunden	Gesucht	Faktor	2	3	4	5
$\text{MoO}_3 = 144$	$\text{Mo} = 96$	0 66667	1 33333	2 00000	2 66667	3 33334
	6	7	8	9	log	
	4 00000	4 66667	5 33334	6 00000	0 82391 — 1	

24. Natrium $\text{Na} = 23 05$

In bezug auf die Bestimmung dieser Substanz gelten die von Kahlum S 275 f gemachten Angaben. Die Bestimmung als Carbonat (Schiffchenrückstand) bei der Elementaranalyse gibt hier bessere Resultate als beim Kahlum. Nur erhitzt man zweckmäßig nach beendeter Verbrennung den Schiffcheninhalt noch einmal mit ein wenig kohlensaurem Ammonium.

Sonst bestimmt man das Natrium als Sulfat.

Explosive Natriumverbindungen, wie das Natriumfulminat²⁾ oder das Natriumpikrat,³⁾ werden in wenig Wasser gelöst, mit Schwefelsäure zersetzt, verdampft, getrocknet und gegluht.

Faktorentabelle

Gefunden	Gesucht	Faktor	2	3	4	5
$\text{Na}_2\text{CO}_3 = 106 1$	$\text{Na}_2 = 46 1$	0 43450	0 86899	1 30349	1 73798	2 17248
	6	7	8	9	log	
	2 66698	3 04147	3 47597	3 91046	0 63799 — 1	

¹⁾ Gsch, M 21, 112 (1900) — A Clinch Diss., Göttingen 1904, S 45

²⁾ Caetanjen und Ehlenberg, J pr (2), 25, 243 (1882) — Ehrenberg, J pr (2), 82, 231 (1885)

³⁾ Silberrad und Philips, Soc 98, 476 (1908)

Faktorentabelle

Gefunden	Gesucht	Faktor	2	3	4	5
$\text{Na}_2\text{SO}_4 = 142.2$	$\text{Na}_2 = 46.1$	0.32428	0.64856	0.97285	1.29713	1.62141
	6	7	8	9	log	
	1.94569	2.26997	2.59426	2.91854	0.51092 — 1	

25 Nickel $\text{Ni} = 58.7$

Für die Bestimmung dieses Metalls gelten dieselben Maßregeln wie für Kobalt (Siehe S. 277). Man bestimmt dasselbe also entweder als Metall oder als Oxyd — nach Zerstörung der organischen Substanz durch Erhitzen im Rohre mit rauchender Salpetersäure — gelegentlich aber auch als Sulfat¹⁾ durch mehrmaliges Abbrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure (Schulze²⁾).

Nickelpikrat explodiert beim Erhitzen³⁾

Faktorentabelle

Gefunden	Gesucht	Faktor	2	3	4	5
$\text{NiO} = 74.7$	$\text{Ni} = 58.7$	0.78581	1.57162	2.35743	3.14324	3.92905
	6	7	8	9	log	
	4.71486	5.50067	6.28648	7.07229	0.89532 — 1	

Gefunden	Gesucht	Faktor	2	3	4	5
$\text{NiSO}_4 = 154.8$	$\text{Ni} = 58.7$	0.37930	0.75859	1.13789	1.51719	1.89649
	6	7	8	9	log	
	2.27578	2.65508	3.03438	3.41367	0.57898 — 1	

¹⁾ Reitzenstein, Z. anorg. 18, 264 (1898)

²⁾ Diss, Kiel 1906, S. 104 — Schuck, Diss., Münster 1906, S. 13

³⁾ Silberrad und Phillips, Soc. 93, 489 (1908)

26 Palladium Pd = 106

In Palladiumdoppelsalzen¹⁾ ²⁾ wird das Metall durch Glühen, eventuell im Wasserstoffstrom, bestimmt. Siehe unter Platin S 290.

Das Chlor in den entsprechenden Doppelsalzen bestimmt man nach dem Schmelzen der Substanz mit Soda und Salpeter ³⁾

27. Phosphor P = 31.0

Zur Elementaranalyse phosphorhaltiger Eiweißverbindungen empfiehlt Dennstedt⁴⁾, damit keine phosphorhaltige Kohle zurückbleibt, einfach an Stelle der gewöhnlichen glasierten Porzellanschiffchen unglasierte zu verwenden. Die bei der Verbrennung gebildete Phosphorsäure wird von der porösen Masse des Schiffchens aufgesaugt, während die abgeschiedene Kohle zurückbleibt und nun genügend mit dem Sauerstoff in Berührung kommt, um leicht und vollständig verbrannt zu werden. — Ist der Phosphorgehalt groß, dann muß die Verbrennung nach vollständiger Verkohlung der Substanz unterbrochen werden. Man stellt das Schiffchen nach dem Erkalten in eine flache Glasschale mit Salzsäure und erwärmt auf dem Wasserbade. Die Flüssigkeit dringt von außen in das Schiffchen und laugt die Phosphorsäure vollständig aus, während die Kohle fest im Schiffchen liegen bleibt. Man gießt die Säure ab, wiederholt das Verfahren einige Male mit reinem Wasser, trocknet bei 120° und verbrennt von neuem. Auf diese Weise tritt vollständige Verbrennung ein, und man erhält gut stimmende Resultate.

Zur quantitativen Bestimmung des Phosphors in organischen Substanzen dienen gewöhnlich die auf S 222 ff. für die Schwefelbestimmung angeführten Methoden.

Die Methode von Carius für sich allein angewendet läßt hier allerdings oft im Stich. Derartige resistente Substanzen müssen nach dem Erhitzen mit Salpetersäure und Neutralisieren mit Soda nach der Liebig'schen Methode mit Atzkalk geschmolzen werden.

Verlässlichere Resultate werden nach der Biugelmann'schen (auf S 227 beschriebenen) Methode erhalten.

Titration der erhaltenen Phosphorsäure siehe S 252 und 289.

So untersuchte beispielsweise Schaeuble¹⁾ das Triäthylphosphin folgendermaßen. Die Substanz wurde in einem Schiffchen mit feinkörnigem Natronkalk und Atzkalk überdeckt und in eine etwa 11 mm weite Rohre von schwer schmelzbarem Glase geschoben. Vor der Substanz befand sich eine ca. 12—14 cm lange Schicht Atzkalk, hinter

¹⁾ Cohn, M 17, 670 (1896). — Rosenheim u. Maß, Z anorg 18, 334 Ann (1898).

²⁾ Kuinakov u. Gwosdarew, Z anorg 22, 385 (1900).

³⁾ Z physiol 52, 181 (1907).

⁴⁾ Diss., Rostock 1895, S 9. — Siehe auch Michaelis und Gentzken, Ann 241, 168 (1887).

der Substanz eine 8 cm lange Atzkalkschicht, und zwar ohne aufgeklopften Kanal. Die Rohre wurde dann ganz allmählich von beiden Enden nach der Mitte fortschreitend erhitzt und gleichzeitig zuerst ein langsamer Luftstrom, später ein Sauerstoffstrom so durchgeleitet, daß die Substanz ohne sichtbare Entzündung verbrannte. Der Phosphor wurde aus der salpetersauren Lösung des Rohreninhaltes mit molybdänsaurem Ammonium gefällt. Das phosphormolybdänsaure Ammonium wurde auf einem Filter gesammelt, gut ausgewaschen, in Ammoniak gelöst und mit dem Magnesiamisch als Ammoniummagnesiumphosphat gefällt und nach dem Glühen gewogen.

Methode von Messinger¹⁾

Die Substanz (0,3—0,4 g) wird in einem Röhrchen gewogen und mit 4—5 g Chromsäure zersetzt. Bei der Zersetzung der Substanz dienende Kolben wird mit einem Rückflußkühler verbunden, man gießt nun 10 ccm Schwefelsäure (zwei Teile konzentrierte Schwefelsäure und ein Teil Wasser) durch die obere Mündung des Kühlers und erwärmt gelinde. Nach einer Stunde werden noch 10 ccm Schwefelsäure hinzugefügt und die Erwärmung etwa eine Stunde lang fortgesetzt. Mit dem Erhitzen darf man in keinem Falle zu weit gehen. Die Flüssigkeit muß nach dem Erkalten vollständig durchsichtig und ohne Niederschlag erscheinen. Der Kolbeninhalt wird nach zweistündiger Digestion in ein Becherglas geleitet und auf dem Wasserbade erwärmt. Man versetzt nun die Flüssigkeit mit 3—4 g festem Ammoniumnitrat und 50 ccm Ammoniummolybdatlösung und setzt das Erwärmen 2—3 Stunden fort. Die grünlich gefärbte Flüssigkeit wird vom Niederschlage abfiltriert, der Niederschlag mit einer salpetersauren Lösung von Ammoniumnitrat (20 g Salz in 100 ccm Wasser) 6 bis 8 mal dekantiert, dann aufs Filter gebracht und in 2prozentigem, warmem Ammoniak gelöst. Die klare Flüssigkeit, die nicht mehr als 40—50 ccm betragen darf, wird mit 4—5 Tropfen einer konzentrierten Lösung von Citronensäure versetzt (um Spuren von Chromverbindungen als Citrate in Lösung zu halten) und mit Chlormagnesiumlösung gefällt.

Methode von Marie²⁾

Die zu analysierende Substanz wird zuerst in überschüssiger konzentrierter Salpetersäure (etwa 15—20 ccm auf 1 g Substanz) gelöst, auf das kochende Wasserbad gebracht und eine kleine Menge feinpulverten Kaliumpermanganats zugesetzt. Das Permanganat löst sich, und während sich die Lösung nach und nach entfärbt, scheidet sich Braunstein aus. Man fügt wieder Permanganat zu, wartet die Entfärbung ab usw. und fährt so fort, bis die Lösung einige Minuten lang deutlich rot gefärbt bleibt.

¹⁾ B 21, 2916 (1888)

²⁾ C r 129, 766 (1899)

Das verwendete Permanganat muß mindestens das 5—6fache Gewicht der angewandten Substanz betragen, man nimmt um so mehr davon, je schwerer oxydabel die organische Substanz ist, Ringverbindungen z. B. sind sehr resistent.

Man läßt erkalten und fügt tropfenweise 10proz. Natrium- oder Kaliumnitritlösung zu, bis die Lösung klar wird, was plötzlich eintritt. Durch Kochen werden nun überschüssige Salpetersäure und salpetrige Säure verjagt und Molybdänsäurelösung, der erwarteten Phosphorsäuremenge entsprechend, zugesetzt. Die gefällte Phosphormolybdänsäure muß sehr sorgfältig ausgewaschen werden, wobei man untersucht, ob die Waschwasser beim Erhitzen mit Bleisuperoxyd keine Permanganatfärbung mehr zeigen. — Nach der Fällung des Phosphors mit Magnesiumsolution muß natürlich wieder alles Molybdan ausgewaschen werden. Um letzteres nachzuweisen, sauert man das ammoniakalische Waschwasser mit überschüssiger Salzsäure an und fügt ein paar Tropfen Rhodanammonium und etwas Zink hinzu. Das Molybdan verrät sich dann durch das Auftreten einer deutlichen, aber nach einiger Zeit verblassenden Rosafärbung.

Die Methode von Marie führt namentlich auch bei sehr schwer oxydablen Substanzen, die nach Carius kaum aufgeschlossen werden, z. B. dem Calcium-Ammoniumsals der acetodiphosphorigen Säure¹⁾, zu ausgezeichneten Resultaten und vermeidet die Unbequemlichkeit des Arbeitens im Einschmelzrohr.

Zur Phosphorbestimmung bei physiologisch-chemischen Analysen bemerkt Rieger²⁾ daß man richtige Resultate nur dann zu erhalten hoffen darf, wenn man bei der üblichen Aufschließungsmethode³⁾ Asche herstellt, die, in Salpetersäure gelöst, keine Spur von Kohle mehr enthält, die also rein weiß ist.

Rieger verfährt beispielsweise für die Phosphorsäurebestimmung in der Milch folgendermaßen:

50 ccm Milch werden in einer geräumigen Platinschale unter öfterem Umrühren auf dem Wasserbade zur Sirupdicke eingedampft, mit 3 Löffeln chemisch reiner, wasserfreier, fein gepulverter Soda vermischt und vorsichtig im Abzuge verbrannt, darauf $\frac{1}{4}$ Stunde lang geglüht. Die vollkommene Veraschung der Milch wird zuletzt dadurch erreicht, daß man den in breiter, aber dünner Schicht befindlichen Tiegelinhalt mit einer Mischung von 1 Teil Soda und 2 Teilen kristallinischen Kaliumnitrats gut bedeckt und unter Umrühren mit einem Glasstabe über einem Dreibrenner glüht. Es entsteht dann eine weiße Masse, die bei starkem Glühen flüssig wird. Die breiige Masse rührt man zu einem Haufchen zusammen, legt den Glasstab in eine Porzellanschale, läßt erkalten und kann dann durch leichtes Zusammendrücken der Platinschale die ganze Schmelze in

¹⁾ H. v. Baeyer u. Hofmann, B. 30, 1973 (1897).

²⁾ Z. physiol. 34, 109 (1901).

³⁾ Methoda von Hoppe-Seyler.

einem oder mehreren großen Stücken herausheben. Man gibt sie in ein geräumiges Becherglas, ebenso den Glasstab, fugt verdünnte Salpetersäure zu und läßt die Schmelze sich in dem mit einem Uhrglase bedeckten Becherglase in der Kälte lösen. Inzwischen hat man in die Platinschale verdünnte Salpetersäure gegeben und fugt sodann zu dem im Becherglase gelosten Teile den in der Platinschale zurückgebliebenen gelosten Rest der Schmelze hinzu. Man erhält auf diese Weise eine fast klare Flüssigkeit, kocht dieselbe auf und behandelt sie mit Molybdanlösung usw.

Auf diese Weise können auch andere Nahrungsmittel, Fleisch, Kot usw. analysiert werden.

Neben dieser Veraschungsmethode leistet auch das Verfahren von Rohmann und Keller¹⁾ in der Riegerschen Modifikation gute Dienste.

In einen Kjeldahlschen Kolben werden z. B. 50 ccm Milch oder Urin gegeben und 5 ccm konzentrierte Salpetersäure zugefügt, um bei dem darauffolgenden Einengen auf ca. 20 ccm, das sehr vorsichtig zu geschehen hat, Überkochen zu vermeiden. Erst dann wird die eigentliche Oxydation durch 20 ccm rauchende Salpetersäure eingeleitet. Sobald die braunen Dämpfe durch Erwärmen verschwunden sind, läßt man abkühlen und fugt 20 ccm konzentrierte Schwefelsäure hinzu. Nachdem sich die Flüssigkeit, die man wieder erwärmt, schwarz gefärbt hat, werden 25 g Ammoniumnitrat in zwei Portionen hinzugefügt und die Lösung dabei so lange unter Umschütteln mit kleiner Flamme erhitzt, bis sie farblos ist. Nach abermaligem Abkühlen wird alkalisch gemacht, sodann mit Salpetersäure stark angesäuert und die weitere Phosphorsäurebestimmung nach der Molybdanmethode vollendet.

Man hat das bei der Operation gebildete Calciumsulfat vor der Fällung mit Magnesiamixtur abzufiltrieren.

Methoden der Phosphorbestimmung im Phosphorol Korte, Diss. Bern 1906.

Faktorentabelle

Gefunden	Gesucht	Faktor	2	3	4	5
$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 222.7$	$\text{P}_2 = 62$	0.27838	0.55875	0.83513	1.11351	1.39189
	$\text{P}_2\text{O}_5 = 142$	0.63757	1.27514	1.91272	2.55029	3.18786
	6	7	8	9	log	
	1.67026	1.94864	2.22702	2.50539	0.44463 — 1	
	3.82543	4.46300	5.10058	5.73815	0.80483 — 1	

¹⁾ Z. physiol. 29, 151 (1900) — Siehe auch Marcuse, Pflüg. 67, 363 (1897).

Alkalimetrische Bestimmung der Phosphorsäure unter Benutzung der Sauregemisch-Veraschung nach Neumann¹⁾

Erforderliche Lösungen

- 1 50proz Ammoniumnitratlösung,
- 2 10proz Ammoniummolybdatlösung, kalt gelöst und filtriert,
- 3 $\frac{1}{2}$ -Natronlauge und $\frac{1}{2}$ -Schwefelsäure,
- 4 1proz alkoholische Phenolphthaleinlösung

Ausführung der Phosphorsäurebestimmung

Die Substanz wird nach den S 318 gegebenen Vorschriften verascht, wobei sogleich 20 ccm Säuremischung zugesetzt werden. Während des weiteren Verlaufes der Veraschung tropft man nur konzentrierte Salpetersäure zu. Man verdünnt zu 250 ccm Flüssigkeit, wobei außer dem Wasser so viel Ammoniumnitratlösung zuzugeben ist, daß in dem Viertelliter 15 Proz desselben vorhanden sind. Man erhitzt auf 70—80°, d. h. bis gerade Blasen aufsteigen, und setzt einen nicht gar zu großen Überschuß an Molybdatlösung zu.

40 ccm reichen aus für 60 mg Phosphorsäureanhydrid, zu Proben, die 10—25 mg Phosphorpentoxyd enthalten, verwendet man ca. 40 ccm, zu solchen, die mutmaßlich weniger als 10 mg enthalten, 20 ccm Molybdatlösung.

Man schüttelt den entstandenen Niederschlag von phosphormolybdansaurem Ammonium etwa $\frac{1}{2}$ Minute gründlich durcheinander und läßt 15 Minuten stehen. Dann filtriert und wäscht man durch Dekantation, wobei man aschefarbene Faltenfilter von 5—6 cm Radius benutzt. Vor dem Filtrieren wird das Filter mit eiskaltem Wasser gefüllt, um die Filterporen zu kontaktieren.

Um bequem zu dekantieren, legt man den Rundkolben in einen Stativring, etwas höher als das Filter, und läßt durch Neigen des Kolbenhalses die klare Flüssigkeit ohne Unterbrechung durch das Filter fließen, indem man den Zufluß nach dem Abfluß regelt. Zu dem im Kolben zurückgebliebenen Niederschlag fügt man 150 ccm eiskaltes Wasser, schüttelt kräftig und läßt absetzen. Währenddessen wird auch das Filter 1—2mal mit eiskaltem Wasser gefüllt. Man dekantiert und wäscht noch 3—4mal in gleicher Weise, bis das Waschwasser gerade nicht mehr gegen Lackmuspapier sauer reagiert.

Nunmehr gibt man das Filter in den Kolben zurück, zerteilt es durch heftiges Schütteln in der ganzen Flüssigkeit und lost den gelben Niederschlag, indem man gemessene Mengen Natronlauge hinzufügt,

¹⁾ Neumann, Z physiol 37, 129 (1902), 43, 35 (1904) — Malcolm, Journ Physiol 27, 355 (1902) — Cronheim und Müller, Z f diät u phys Therap 6 (1902/3) — Donath, Z physiol 42, 142 (1904) — Ehrström, Skand Arch Physiol 14, 82 (1904) — Wendt, Skand Arch Physiol 17, 215 (1905) — Rubow, Arch f exp Path Pharm 57, 71 (1905) — Plimmer und Bayliss, Journ Physiol 33, 441 (1906) — Glikin, Bioch 4, 240 (1907) — Eilandsen, Z physiol 51, 85 (1907) — Giegeisen, Z physiol 53, 453 (1907) — Plimmer, Soc 98, 1502 (1908)

unter bestandigem Schütteln und ohne Erwärmen gerade zu einer faßlosen Flüssigkeit auf. Sodann werden noch 5—6 ccm Lauge zugesetzt und gekocht (ca $\frac{1}{4}$ Stunde), bis in den Wasserdämpfen durch feuchtes Lackmuspapier kein Ammoniak mehr nachweisbar ist. Nach völligem Abkühlen unter der Wasserleitung und Ergänzung der Flüssigkeitsmenge auf ca. 150 ccm muß durch Hinzufügen von 6 bis 8 Tropfen Phenolphthaleinlösung starke Rotfärbung eintreten, widrigenfalls nochmals nach Zusatz einiger Kubikzentimeter Lauge gekocht werden muß. Dann übersättigt man mit ca. 1 ccm Schwefelsäure, treibt durch Kochen die Kohlensäure und titriert zurück.

Die Zahl der verbrauchten Kubikzentimeter $\frac{n}{2}$ -Lauge mit 1.268 multipliziert, ergibt die Menge Phosphorsäureanhydrid in Milligrammen.

28 Platin Pt = 194.8 ¹⁾

Im allgemeinen wird das Platin in den organischen Doppelsalzen durch Glühen der Substanz als Metall bestimmt.

Zur Analyse des explosiven Diazobenzoldoppelsalzes $(C_6H_5N_2Cl)_2PtCl_2$ und anderer deraartiger Salze, welche beim Erhitzen verpuffen, vermischt man die Substanz mit kohlensaurem Natrium, und erhitzt dann zum Glühen ²⁾.

Das sehr explosive Platindoppelsalz des Tetraäthyltetraazons $[(C_2H_5)_4N_4HCl]_2PtCl_2$ löste E. Fischer zur Platinbestimmung zunächst in Wasser, zersetzte durch gelindes Erwärmen und glühte den Rückstand ³⁾.

Platindoppelsalze von Amoniumbasen ⁴⁾ werden nach La Coste und Michaelis folgendermaßen analysiert.

Die in einem Porzellanschiffchen abgewogene lufttrockene Substanz wird in einer Verbrennungsröhre in schwachem Luftström zu erst sehr gelinde, dann allmählich bis zum schwachen Rotglühen erhitzt, die noch vorhandenen Reste abgeschiedener Kohle werden hierauf durch längeres Überleiten von Sauerstoff völlig verbrannt und das reduzierte Platin durch darauffolgendes heftiges Glühen im Wasserstoffström von den letzten Spuren Arsen befreit.

Über die Analyse von Chloroplatinaten nach Edinger siehe Seite 213.

Über die Scheiblersche Methode siehe unter Gold Seite 274.

In allen Fällen, wo die Zusammensetzung einer Base lediglich aus der Analyse des Platinsalzes erschlossen werden kann, ist eine Bestimmung des Chlors in demselben natürlich unzulässig. Die Carussche Methode ist für diesen Zweck nicht anwendbar, weil die Platinchlorwasserstoffsäure mit dem Silbernitrat reagieren würde, die

¹⁾ Siehe auch S. 797.

²⁾ Ann. 137, 52, 63 (1866).

³⁾ Ann. 199, 320 (1879).

⁴⁾ Ann. 201, 214 (1880).

Chlorbestimmung nach der Kalkmethode macht die gleichzeitige Platinbestimmung schwierig und unbequem

Wallach empfiehlt deshalb¹⁾ nachfolgendes bequemes und namentlich für die Chlorbestimmung sehr genaues Verfahren

Das zu analysierende Platinsalz wird in einer Platinschale abgewogen und mit einer frisch bereiteten konzentrierten Auflösung von $\frac{1}{2}$ —1 g Natrium in absolutem Alkohol übergossen. Der überschüssige Alkohol wird durch Erwärmen auf dem Wasserbade bis zur Bildung einer Krystallhaut abgeraucht. Die Schale wird dann auf ein Dreieck gesetzt und durch vorsichtiges Nähern einer Flamme der Alkohol in derselben entzündet. Es brennt nun der Alkohol und das Alkoholat ganz ruhig und ohne das mindeste Schaumen und Spritzen ab. War der Alkohol aber stark wasserhaltig, oder hatte das Alkoholat Wasser angezogen, so macht sich beim Abdampfen immer ein mehr oder weniger starkes Spritzen bemerklich, und die Genauigkeit der Analyse wird in Frage gestellt.

Das Platinsalz wird dabei unter Abscheidung von metallischem Platin völlig zerlegt, während sich alles Chlor an das Alkali bindet. Wenn die Flamme erloschen ist, wird die Schale noch kurze Zeit über freiem Feuer erhitzt und dann, nach dem Erkalten, der Schaleninhalt in ein Becherglas gespült, mit Salpetersäure angesäuert, filtriert, gewaschen und das Chlor gefällt. Das auf dem Filter befindliche Gemenge von Platin und Kohlenstoff wird in dieselbe Schale gebracht, in welcher die Zerlegung des Platinsalzes stattfand und nach Verbrennung des Filtrats und der Kohle gegluht und gewogen.

Hoogeweff und van Dorp²⁾ fügen zur wässrigen Lösung des Chloroplatinates reines Natriumamalgam und bestimmen das Chlor nach der Fällung des Platins im Filtrate.

29. Quecksilber $Hg = 200.3$

Um das Quecksilber bei der Elementaranalyse zugleich mit Kohlenstoff und Wasserstoff zu bestimmen, ziehen Frankland und Duppa³⁾ das vordere Ende des Verbrennungsrohres zu einer 8—10 cm langen engen Röhre aus, welche mittels eines Kautschukschlauches direkt mit dem Chlorcalciumrohrchen verbunden werden kann. Einige Zentimeter weiter rückwärts ist die Verbrennungsrohre wieder ausgezogen und die zwei ausgezogenen Rohrenteile sind so umgebogen, daß eine Art U-Röhre für die Aufnahme des Quecksilbers und Wassers entsteht. Diesen Teil des Rohres hält man durch Einstellen in kaltes Wasser kühl.⁴⁾

Bei Beendigung der mit Kupferoxyd im offenen Rohre ausgeführten Verbrennung wird, während der Luftstrom noch durchstreicht,

¹⁾ B 14, 753 (1881)

²⁾ Rec 9, 55 (1890)

³⁾ Ann 180, 107 (1864) — E Fischer, B 40, 387 (1907) — Anschütz, Ann 359, 208 (1908)

⁴⁾ Dimroth, B 32, 759, Ann (1899)

der dem Kupferoxyd zunächst befindliche ausgezogene Teil der Rohre etwas aus dem Ofen herausgeschoben, und nachdem man sorgfältig mittels eines Brenners alle Quecksilberkugeln, welche sich etwa in dem ausgezogenen Halse befanden, in die U-förmige Rohre getrieben hat, wird die letztere mittels einer Lotrohrflamme abgeschmolzen. Nachdem der Kalhapparat abgenommen ist, wird eine zweite Chlorcalcium- (Schwefelsäure-)Rohre an seine Stelle vorgelegt (zur Abhaltung der äußeren Feuchtigkeit) und das freie Ende mit einer gut wirkenden Luftpumpe in Verbindung gebracht. Es muß nun in dem Systeme eine Stunde lang ein Vakuum erhalten werden, nach dieser Zeit ist die ganze Menge des Wassers aus der U-Rohre in das Absorptionsgefäß übergegangen, ohne daß man eistere zu erwärmen braucht.

Nach dem Wägen der ausgetrockneten U-förmigen Rohre wird das zugeschmolzene Ende derselben im Gebläse erhitzt, während man von der anderen Seite trockene Luft hineinblast. Es entsteht so ohne Glasverlust ein Loch, durch das das Quecksilber durch Hitze und einen Luftstrom ausgetrieben werden kann. Man kann auch nach der Verbrennung und Abnahme der Absorptionsgefäße das U-förmige Rohrstück abspielen, zuerst für sich wägen, dann durch Gewichtsverlust im Exsiccator das Wasser und schließlich durch Erhitzen im Luftstrom das Quecksilber bestimmen (Dimroth).

Verzichtet man auf die Quecksilberbestimmung, so verbrennt man mit Kupferoxyd und vorgelegtem Bleisuperoxyd (15 cm lange Schicht), das auf 150–160° erhitzt wird¹⁾.

Um Quecksilber mit Halogen gleichzeitig zu bestimmen, geht man ähnlich vor, indem man das nach S 205 f mit Kalk und Magnesit beschickte Rohr an seinem offenen Ende U-förmig aus-

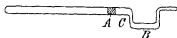


Fig 143

zieht, nachdem man bei A (Fig 143) einen kleinen Pfropfen von halogenfreiem Asbest angebracht hat. Das in B angesammelte Quecksilber wird, nachdem man das Rohr bei C ab-

gespienzt hat, mit Wasser in ein gewogenes Schälchen gespült, die Hauptmenge des Wassers abgossen, dann das Quecksilber mit Alkohol gewaschen, mit Filterpapier abgetupft und schließlich im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

Bei besonders genauen Analysen fängt man die letzten Spuren Quecksilber, welche aus der U-förmigen Rohre entweichen konnten, in vorgelegten Goldblättchen auf, welche sich mit dem Quecksilber amalgamieren²⁾.

Für schwefelhaltige Substanzen ist das Verfahren nicht gut anwendbar.

Solche Körper, wie das phenylcarbitthiosaure Quecksilber schließt

¹⁾ Konek-Noiwall, Ch Ztg 31, 1185 (1907)

²⁾ Erdmann u. Marchand, J pr (1) 81, 393 (1844) — Vgl auch König J pr (1) 70, 64 (1850)

man mittels Salpetersäure im Rohre auf und reduziert das Quecksilber, das schließlich als Chlorur bestimmt wird, mittels phosphorger Säure ¹⁾

Auf nassem Wege kann man das Quecksilber als Sulfid durch Fallen in schwach salzsaurer Lösung mit Schwefelwasserstoff und Wagen des bei 100° getrockneten Niederschlages bestimmen. Man kocht die Substanz zu diesem Behufe einige Zeit mit konzentrierter Salzsäure, verdünnt dann mit Wasser und leitet Schwefelwasserstoff ein ²⁾ Die Substanz braucht dabei in der Regel nicht gelöst zu werden, ³⁾ für die Analyse der Oxymeicabide⁴⁾ ist es indessen notwendig, mit Bromwasser zu erwärmen, bis Lösung und Entfärbung eingetreten ist, erst dann fällt Schwefelwasserstoff reines Sulfid. Salzsäure und Schwefelwasserstoff greifen selbst bei tagelangem Digestieren nur unvollständig an.

Die Verbrennung dieser explosiven Körper ist mit den Seite 165 gegebenen Kautelen auszuführen.

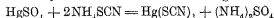
Biltz und Mumm schließen im Rohre mit Salpetersäure auf und fallen nach Treadwell als Quecksilbersulfid ⁵⁾

Die Quecksilber-Bestimmung bei jodhaltigen Substanzen gelingt nur durch Erhitzen mit Kalk im Kohlendioxidstrome und Wägung des abdestillierten Metalls. Lost man die Substanz in Salzsäure (Chlornatriumzusatz) und behandelt in der Hitze mit Bromwasser und dann mit Schwefelwasserstoff, so sind die erhaltenen schwarzen Niederschläge jodhaltig, und die Quecksilberzahl wird um 2—3 Proz zu hoch gefunden (Sand ⁶⁾)

Zur Bestimmung des Quecksilbers in stickstoffhaltigen organischen Verbindungen ist es nach Hugo Schiff ⁷⁾ erforderlich, die organische Substanz vorerst vollständig (durch Eindampfen mit Königswasser, eventuell unter Zugabe von Kaliumchlorat) zu zerstören. Das Quecksilber wird dann am besten durch Erwärmen mit phosphorger Säure als Calomel bestimmt. Siehe Vanino und Seubert, B 30, 2808 (1897).

Bestimmung des Quecksilbers nach Rupp und Noll ⁸⁾

Wird die organische Substanz nach Kjeldahl oxydiert, so läßt sich nachher das Quecksilber nach der Gleichung



¹⁾ Pohl, Diss., Berlin 1907, S. 21.

²⁾ Schenk u. Michailis, B 21, 1501 (1888). — Kunz-Krause und Richter, Arch 245, 34 (1907).

³⁾ Pesci, Gazz 28, (2), 533 (1893).

⁴⁾ K. A. Hofmann, B 31, 1905 (1898).

⁵⁾ Biltz u. Mumm, B 37, 4420 (1904).

⁶⁾ B 34, 1388, Ann (1901).

⁷⁾ Ann 316, 247 (1901).

⁸⁾ Arch 248, 1, 244, 300, 536 (1905). — Rupp, B 39, 3792 (1906). — B 40, 3276 (1907).

titrimetrisch mittels Rhodan ammonium und Ferriammonsulfat bestimmen

0,3 g des Präparates werden mit 4 g Kaliumsulfat und 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure in einem ca 150 ccm fassenden Kochkolben zusammengebracht, und dieses durch einen einfach durchbohrten Korkstopfen, welcher ein 40—50 cm langes, am oberen Ende erweitertes Steigrohr trägt, verschlossen. Man erhitzt sodann in geneigter Stellung auf dem Drahtnetze zum leichten Sieden, bis die Mischung wasserklar geworden ist. Nunmehr läßt man durch das Trichterrohr, um dieses auszuspülen, 5—10 ccm konzentrierter Schwefelsäure in das Reaktionsgemisch einlaufen, worauf das Steigrohr entfernt wird. Als dann gibt man sofort einige Kornchen Kaliumpermanganat hinzu, 0,1—0,2 g, so daß das Reaktionsgemisch sich rot färbt. Hierauf wird nochmals einige Augenblicke auf dem Drahtnetze erhitzt, um die Permanganatfärbung zum Verschwinden zu bringen. Nach dem Erkalten verdünnt man die Flüssigkeit mit Wasser auf ca 100 ccm, läßt abermals völlig erkalten, gibt dann ca 2 ccm Eisensulfatlösung als Indikator hinzu und titriert unter fortgesetztem Schütteln mit $\frac{1}{10}$ -Rhodanlösung auf eintretende Braunfärbung.

Ein Kubikzentimeter von dieser Lösung entspricht 0,010015 g Quecksilber.

Analyse der Additionsprodukte von Oxoniumbasen und Quecksilberchlorid. Straus, B 37, 3284 (1904).

Zur Bestimmung von Quecksilber im Harn, in Leichenteilen usw. sind viele Vorschriften angegeben worden. Dieselben beruhen zumeist auf Zerstörung der organischen Substanz durch Chlor, Reduktion des Quecksilbersalzes mittels Zinnchlorurlösung, Kupferpulvers oder Zinkstaubs und Fixation desselben mittels Goldes oder metallischen Kupfers.

Die Bestimmung selbst erfolgt entweder durch Wägung oder colorimetrisch durch Beobachtung der Gelbfärbungen, welche durch Schwefelwasserstoffwasser in den sehr verdünnten Quecksilbersalzlösungen entstehen, oder endlich elektrolytisch ¹⁾.

Von den zahlreichen diesbezüglichen Vorschlägen seien diejenigen von Ludwig und Zillner, Medizin Chemie, 2 Aufl (1895), S 223—225, Wien Klin Wochenschr 1889, Nr 45, 1890, Nr 28—32, Ztschr osterr Apoth Ver 43, 54 (2881), Jolles, M 16, 684 (1895), Z anal 39, 230 (1900), Winternitz, Z anal 28, 753 (1889), Schumacher und Jung, Z anal 39, 12 (1900), 41, 461 (1902) und Werder, Z anal 39, 358 (1900) erwähnt. — Siehe auch S 243.

Das von Weider verbesserte Schumacher-Jungsche Verfahren, welches zum Teile in Anlehnung an die Methoden von Winternitz und Jolles ausgearbeitet ist, wird folgendermaßen ausgeführt:

¹⁾ Enoch, Ztschr f off Ch 13, 307 (1907)

Ein Liter Hain¹⁾ wird in einem Zweiterkolben, welcher einen kurzen Glaskühler trägt, unter Zusatz von 15—20 g chloisauem Kalium und ungefähr 100 ccm konzentrierter Salzsäure auf dem Wasserbade erhitzt, bis sich durch Hellerwerden der anfänglich tiefen Flüssigkeit eine Einwirkung des naszierenden Chlois wahrnehmbar macht. Dann bleibt der Kolben 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, wird hierauf zur Vertreibung des überschüssigen Chlois wieder erwärmt, dann werden ungefähr 100 ccm klare Zinnchloriumlösung zugesetzt mit kaltem Wasser gekühlt und durch ein Asbestfilter filtriert. Der Niederschlag, der neben wenig organischer Substanz das vorhandene Quecksilber enthält, wird ein wenig gewaschen und dann quantitativ mit wenig Kalilauge und Wasser in einen 300 ccm fassenden Kolben gespült, unter Rückflußkühlung auf dem Wasserbade erwärmt, um die organische Substanz in Lösung zu bringen, und dann wieder abgekühlt. Dann werden einige Körnchen Kaliumchlorat zugefügt, mit konzentrierter Salzsäure stark angesäuert und wieder gelinde erwärmt, bis das grüngelbe Chlois im Kühler sichtbar wird. Es wird darauf durch einen kleinen Trichter, in dem sich ein Filterplättchen mit rundem, fest anliegendem Filter befindet, in einen 200—300 ccm fassenden Kolben abgesaugt, so wenig wie möglich nachgewaschen und die noch warme Lösung mit 10—20 ccm Zinnchlorium versetzt. Darauf wird dieselbe durch ein Filteramalgierröhrchen (Fig. 144) filtriert, das mit Goldasbest, worin noch feine Goldkörner verteilt sind, gefüllt ist. Man wäscht mit verdünnter Salzsäure und Wasser, dann dreimal mit Alkohol und dreimal mit Äther aus, trocknet das Röhrchen gut im trockenen Luftstrome wobei es anfangs ganz wenig angewärmt wird, und wägt bis zur Gewichtskonstanz. Darauf wird das Quecksilber, wieder im Luftstrome, weggeglüht, wozu starkes Erhitzen erforderlich ist.



Fig. 144

Der Goldasbest wird so hergestellt, daß man chemisch reines Gold in Königswasser löst, eindampft bis nur noch wenig freie Säure vorhanden ist, und in diese Lösung gereinigte feine Asbestfäden bringt, welche man, nachdem sie genügend mit der ziemlich konzentrierten Goldlösung durchtränkt sind, abtropfen läßt. Dann werden sie in einem Porzellantiegel auf dem Sandbade getrocknet, und in den Tiegel wird, während er über freier Flamme allmählich stark erhitzt wird, durch ein Porzellanröhrchen reiner Wasserstoff eingeleitet. Nach ungefähr 15 Minuten ist die Reduktion des Goldchlorids beendet, und der Asbest zeigt sich mit zum Teile hellglänzendem, sehr fein verteiltem metallischem Golde bedeckt. Er wird mit verdünnter Salzsäure und heißem Wasser gewaschen und getrocknet. Zur Füllung der Filteramalgierröhrchen (Fig. 144) wird in die

¹⁾ Für die Untersuchung anderer physiologischer Ausscheidungsprodukte, Leichenteile usw. sind entsprechende geringe Änderungen der Aufschließungsmethode notwendig.

Verengung derselben zuerst ein dichter Asbestpfropf a, darüber eine Schicht Goldasbest, dann eine Lage feinkörnigen Goldes b und darüber eine zweite Schicht Goldasbest gebracht. Vor der erstmaligen Anwendung sind die auf Saugflaschen aufgesetzten Röhren mit Salzsäure, Wasser, Alkohol und Äther zu waschen und im Luftstrome gut auszugluhen.

Jodide betrachten die Ausführbarkeit dieser Methode nicht.

Um gleichzeitig mit der quantitativen Quecksilber-Bestimmung nachzuweisen, daß der Glühverlust des Filtrierröhrchens nicht etwa von anderen zufälligen, in der Glühlutze gleichfalls flüchtigen Substanzen herührt, schaltet Werner (a a O) an dem in Fig 144 abgebildeten Apparate unmittelbar an den verjüngten Teil des Röhrchens eine Rohre von der abgebildeten Form ein (Fig 145).

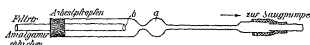


Fig 145

Die Dichtung wird am geeignetsten durch eine Asbestumwicklung hergestellt. Den Quecksilberspiegel treibt man durch Erhitzen in den bauchigen Teil, also auf Stelle a des zweiten Röhrchens, schneidet dasselbe nach Beendigung des Versuches bei b ab und bringt ein Krystallchen Jod in die bauchige Erweiterung. Bei gelindem Erwärmen bilden sich dann an der Stelle, wo sich das ausgeschiedene Quecksilber befand, je nach der Menge desselben mehr oder weniger deutlich die charakteristischen Anflüge von rotem Quecksilberjodid (Methode von Neubauer¹⁾).

Faktorentabelle

Gefunden	Gesucht	Faktor	2	3	4	5
HgS = 232.4	Hg = 200.3	0.86202	1.72406	2.58607	3.44810	4.31012
	b	7	8	9	log	
	5.17214	6.03417	6.89619	7.75822	0.93552--1	

80 Rubidium Rb = 85.5

Rubidiumsälze werden nach Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure verascht,²⁾ seltener wird das Rubidium als Chlorid bestimmt³⁾.

Rubidiumpyrat explodiert beim Erhitzen⁴⁾.

¹⁾ Z. anal. 17, 399 (1878).

²⁾ Van der Velden, J. pr. (2) 15, 154 (1877) — Salway, Diss. Leipzig 1906, S. 30.

³⁾ Windaus, B. 41, 617 (1908) — Als Rb_2PtCl_6 , B. 41, 2560 (1908).

⁴⁾ Silberrad und Philips, Soc. 98, 476 (1908).

Faktorentabelle

Gefunden	Gesucht	Faktor	2	3	4	5
$\text{Rb}_2\text{SO}_4 = 267$	$\text{Rb}_2 = 171$	0 64048	1 28096	1 92144	2 56192	3 20240
	6	7	8	9	log	
	3 84288	4 48336	5 12384	5 76432	0 80651—1	

31 Sauerstoff O = 16

Der Sauerstoffgehalt organischer Substanzen wird ausschließlich indirekt bestimmt, was allerdings voraussetzt, daß man sich von der Abwesenheit anderer als der bestimmten Elemente vergewissert hat. Zu welchen Titularen das Unterlassen dieser Vorsichtsmaßregel Gelegenheit geben kann, ist in der Einleitung zu diesem Kapitel¹⁾ betont worden. Die bis jetzt ausgearbeiteten Methoden zur Sauerstoffbestimmung sind überaus umständlich und nicht von allgemeiner Anwendbarkeit, so daß sie auch kaum jemals von anderen als ihren Erfindern benutzt worden sind.

Daß man übrigens „ohne eine solche Methode sehr wohl auskommen kann, lehrt die Entwicklungsgeschichte der organischen Chemie, man sieht keine Stelle, wo die fortschreitende Entwicklung durch das Fehlen einer solchen Methode gehemmt worden wäre“²⁾.

Im nachfolgenden sind kurz die wichtigsten auf die Sauerstoffbestimmung abzielenden Vorschläge zusammengestellt.

Methode von Baumhauer³⁾

Die organische Substanz wird mit Kupferoxyd im Stickstoffstrom verbrannt, wobei schließlich der zur Beendigung der Oxydation notwendige Sauerstoff aus einer gewogenen Menge Silberjodat (nach einem Vorschlage Ladenburgs) entwickelt wird. Dabei regeneriert sich auch das reduzierte Kupferoxyd, und der überschüssige Sauerstoff wird von einer besonderen Schicht metallischen Kupfers aufgenommen. Letzteres wird dann mit reinem Wasserstoff reduziert und das dabei gebildete Wasser gewogen.

Methode von Ladenburg⁴⁾

Die Substanz wird in einem gewogenen Einschmelzrohr mit konzentrierter Schwefelsäure und überschüssigem gewogenem Silberjodat erhitzt, nach dem Erkalten vorsichtig geöffnet, der Rohrinhalt

¹⁾ S 143

²⁾ Dennstedt, Entwicklung der organischen Elementaranalyse, S 91

³⁾ Ann 90, 228 (1854) — Jb 1855, 708, — Z anal 5, 141 (1860)

⁴⁾ Ann 185, 1 (1865)

mit Wasser verdünnt, mit Jodkaliumlösung versetzt und das durch unverbrauchtes Silberjodat ausgeschiedene Jod mit $\frac{n}{16}$ -Thiosulfat-lösung bestimmt. Zur gleichzeitigen Kohlenstoffbestimmung wird das Rohr vor dem Erhitzen evakuiert, nach dem Erhitzen gewogen, geöffnet, evakuiert und wieder gewogen. Die Differenz beider Wagungen gibt die Menge des Kohlendioxyds.

Methode von Maumené ¹⁾

Die mit phosphorsauerm Calcium und Bleioxyd verunreinigte Substanz wird in gewöhnlicher Weise verbrannt. Der Rohreninhalt wird hierauf mit der doppelten Gewichtsmenge Bleiglatte bedeckt in einem Tiegel geschmolzen und der entstehende Bleiregulus gewogen. Der Sauerstoffgehalt der Substanz ergibt sich aus der Differenz der im Kohlendioxyd und dem Wasser befindlichen, und der dem reduzierten Blei entsprechenden Sauerstoff-Menge.

Methode von Mitscherlich ²⁾

Die organische Substanz wird entweder mit Chlor (Kaliumplatinchlorid) zerlegt und der Sauerstoff in derselben durch Wägung des entstandenen Kohlenoxyds und der Kohlensäure festgestellt — oder die Kohlenstoffverbindungen werden mit Quecksilberoxyd verbrannt, durch Wägung des durch Reduktion entstandenen Quecksilbers wird die Quantität Sauerstoff, die zur Verbrennung gedient hat, und durch Abziehen der letzteren von der in den Verbrennungsprodukten vorhandenen wird die Sauerstoffmenge der untersuchten Substanz gefunden — Mitscherlich ermöglicht es durch die weitere Ausbildung seines Verfahrens Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Chlor, Brom, Jod und Schwefel in einer Operation zu bestimmen. „Daß diese schwierige Aufgabe tatsächlich losbar ist“ — sagt Dennstedt³⁾ — „beweisen die Beleganalysen, aber niemand, auch nicht die tapfersten Chemiker, haben sich je an die Wiederholung dieses Verfahrens herangewagt“.

Methode von Phelps ⁴⁾

Die Substanz wird in einer evakuierten Röhre mit einer gewogenen Menge Kalumbichromat und Schwefelsäure auf 105° erhitzt. Nach vollendeter Oxydation wird mit Salzsäure behandelt. Die nicht verbrauchte Chromsäure entbindet Chlor, welches durch Kaliumarsenit von bekannter Stärke absorbiert wird. Der Überschuß des letzteren wird mit Jodlösung zurücktitriert.

¹⁾ J. pr. (I) 84, 185 (1861) — C. r. 55, 132 (1861)

²⁾ Pogg. 180, 536 (1841) — Z. anal. 6, 136 (1867) — B. 1, 45 (1868) — Z. anal. 7, 272 (1868) — B. 6, 1000, (1873) — Tageblatt der 47 Naturf.-Vers. 1874, 122 — B. 7, 1527 (1874) — Z. anal. 15, 371 (1876)

³⁾ Entwickl. d. Elem. Anal. 8 93

⁴⁾ Sullivan (4) 1, 372 (1897)

Andere mehr oder weniger phantastische Vorschläge zur direkten Sauerstoffbestimmung stammen von Peisoz¹⁾, Strohmeier²⁾, Wanklyn und Frank³⁾, Cretier⁴⁾ u a

32 Selen Se = 79.1

Eine genaue, allgemein anwendbare Methode zur Bestimmung des Selen dürfte es noch nicht geben,“) so konnten Hofmann⁶⁾ in den Selenazolverbindungen und Paal⁷⁾ im Selenoxen das Selen „in Anbetracht des Mangels einer guten Methode“ nur qualitativ nachweisen

Rathke⁸⁾ verbrennt die Substanz im Sauerstoffstrome und leitet die Dämpfe über glühenden Kalk, aus welchem dann durch Lösen in Salzsäure und Fällen mit schwefliger Säure das Selen abgeschieden wird, oder oxydirt mit Chromsäure oder Salpetersäure (von 1,4 sp Gew) im Rohre bei 200° und fällt mit schwefliger Säure

Die Elementaranalyse wird mit einer Mischung von Kupferoxyd und Bleioxyd vorgenommen

Über die Analyse des o-Cyanbenzylselenocyanids schreibt A. L. Dörny⁹⁾ „Die Selenbestimmung wurde durch Oxydation der Substanz mit rauchender Salpetersäure im Digestionsrohr ausgeführt, die hierbei gebildete Selenensäure wurde dann mit Salzsäure reduziert und das Selen mit Natriumbisulfid ausgefällt“ Andererseits „wurde die Substanz in ca 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure unter gelindem Erwärmen gelöst, die erhaltene grüne Lösung nach dem Erkalten in ca 150 ccm Wasser gegossen, wobei das Selen vollständig ausfiel. Durch Aufkochen ballte es sich zusammen und wurde auf tauiertem Filter gesammelt und gewogen. Aber auch diese Methode führt nicht immer zu genauen Zahlen, weil kein Anzeichen dafür vorhanden ist, wann die Zersetzung der Substanz und Auflösung des elementar abgeschiedenen Selen erfolgt ist. Bei zu langem Erwärmen verschwindet schließlich die grüne Färbung vollständig, indem unter Entwicklung von schwefliger Säure eine wasserklare Auflösung von Selenigsäure entsteht. Da nun auch das Schmelzen der Substanz mit Soda und Salpeter, Umsetzung des erhaltenen selen-sauren Alkalis mit Chlorbarium und Wägung des Selen als selen-saures Barium kein ganz zuverlässiges Verfahren ist, so habe ich davon Abstand genommen, weitere Selenbestimmungen auszuführen“

¹⁾ Ann Chem Phys (2), 75, 5 (1840)

²⁾ Ann 117, 243 (1851)

³⁾ Jb 1863, 700

⁴⁾ Z anal 13, 1 (1874)

⁵⁾ Siehe auch Ch Ztg 30, 810, 1044 (1906)

⁶⁾ Ann 250, 297 (1889)

⁷⁾ B 18, 2255 (1885)

⁸⁾ Ann 152, 206 (1869)

⁹⁾ Diss. Berlin 1892, S 37

Das Triäthylselenjodid wurde von Pieverling¹⁾ mit einer hinreichenden Menge konzentrierter Salpetersäure gekocht, die Lösung zur Reduktion von etwa gebildeter Selensäure mit wenig Salzsäure zur Trockne verdampft und der Rückstand durch wiederholtes Eindampfen mit einer gesättigten Lösung von schwefeliger Säure vollständig reduziert.

Nach Michaelis und Rohmer²⁾ bedingt aber das Eindampfen mit Selen immer Verluste. Sie empfehlen die Substanz mit gewöhnlicher konzentrierter Salpetersäure im Rohre auf 180° zu erhitzen, dann den in einen Kolben gespulten Rohrinhalt mit einem großen Überschusse von konzentrierter Salzsäure einige Stunden am Rückflußkühler zu kochen, wodurch alle Salpetersäure zerstört wird. Als dann wird die eventuell filtrierte Flüssigkeit längere Zeit mit schwefeliger Säure und Natrium erhitzt, das ausgeschiedene Selen abfiltriert, getrocknet und gewogen.

Stollé dampft³⁾ nach der Oxydation mit Salpetersäure unter Kochsalzzusatz ein und reduziert durch sechsstündiges Kochen mit Hydroxylamin, nach der Methode von Jannasch und Müller⁴⁾, Edinger und Ritsema⁵⁾, die im übrigen ähnlich arbeiten, fallen mit Hydrazinsulfat, erhalten aber auch keine besonders guten Resultate.

Godchaux⁶⁾ erhitzt zur Selenbestimmung mit Brom und Wasser im Rohre, verteilt dann das Brom auf Zusatz von Wasser und Kochsalz und gibt zu der filtrierten Lösung behufs Fällung des Selens wasserige schweflige Säure im Überschusse.

Bestimmung des Selens in organischen Substanzen nach Freilichs⁷⁾

Etwa 0.2–0.3 g der Substanz werden nach Caius mit Salpetersäure (sp. Gew. 1.4) unter Zusatz von etwa 0.5 g Silbernitrat zerstört. Der Rohrinhalt wird mit Wasser oder Alkohol in eine Porzellanschale gespült und zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird mit einigen Tropfen Wasser verrieben und dann mit Alkohol auf ein Filter gebracht und mit Alkohol gewaschen, bis im Filtrate kein Silber mehr nachweisbar ist. Das Filter mit dem Rückstande wird dann in einem Becherglase mit etwa 20 ccm Salpetersäure und 80 ccm Wasser so lange gekocht, bis der Rückstand völlig in Lösung gegangen ist, was nach etwa fünf Minuten der Fall zu sein pflegt.

Nach Zusatz von etwa 100 ccm Wasser und einem Kubikzentimeter konzentrierter Eisennammonalaunlösung wird mit $\frac{2}{10}$ -Rhodankaliumlösung (nach Volhard) titriert.

¹⁾ Ann. 185, 334, Ann. (1877).

²⁾ B. 30, 2827, Ann. (1897).

³⁾ J. pr. (2), 69, 510 (1904).

⁴⁾ B. 31, 23, 88 (1898).

⁵⁾ J. pr. (2), 68, 90 (1903).

⁶⁾ Diss., Rostock 1891, S. 38.

⁷⁾ Arch. 240, 656 (1902).

Jeder Kubikzentimeter Rhodanlösung entspricht 0 00395 g Selen

Bei der Titration stört das Silbersulfid nicht, weil es sich in der verdünnten Salpetersäure nicht löst

Auch die Bestimmung von Selen neben Halogen in organischen Verbindungen läßt sich nach dieser Methode durchführen. Man hat nur nötig, das nach der Zerstörung der Substanz erhaltene Gemisch von Halogensilber und selenigsaurem Silber durch Kochen mit salpetersaurehaltigem Wasser zu trennen und den Rückstand als Halogensilber, im Filtrate nach dem Eindampfen das selenigsaure Silber zu bestimmen

Allerdings fallen hierbei die Zahlen für Halogen etwas zu hoch, diejenigen für Selen etwas zu niedrig aus

Becker und Jul Meyer ziehen es vor, das entstehende Ag_2SeO_4 nach dem Trocknen direkt zu wägen ¹⁾

Verfahren zur Selenbestimmung von Lyons und Shinn ²⁾

Während Fierichs eine indirekte Selenbestimmung ausführt, indem die dem Selen entsprechende Silbermenge titriert wird, schlagen Lyons und Shinn eine direkte Methode vor, welche im wesentlichen folgendermaßen ausgeführt wird

Die Substanz wird im Einschmelzrohre mit 10her, rauchender Salpetersäure mindestens eine Stunde lang auf 235—240° erhitzt, der Rohrinhalt in eine Schale gespült und ungefähr um ein Viertel mehr an Silber- oder Zinknitrat zugefügt, als zur Bildung des selenigsauren Salzes der Berechnung nach erforderlich ist. Man dampft zweimal mit etwas Wasser zur Trockne (auf dem Wasserbade) und versetzt den Rückstand mit etwa 50 ccm verdünntem Ammoniak, dampft wieder ein, setzt nochmals Ammoniak zu und bringt wieder zur Trockne. Dann wird noch zweimal mit Wasser eingedampft, um jede Spur von überschüssigem Ammoniak zu entfernen. Der Rückstand wird mit kaltem Wasser verührt und so lange durch ein Filter dekantiert, als sich im Filtrate noch Nitate nachweisen lassen. Hierauf bringt man das Filter zu dem Niederschlage in die Schale zurück und zersetzt das selenigsaure Ammoniumsilber (-Zink) durch Zusatz von 10 ccm Salzsäure (sp Gew 1 124), verdünnt mit Wasser auf ca 300 ccm und fügt einige Stuckchen Eis hinzu

Dann wird nach Norris und Fay ³⁾ titriert, indem man $\frac{1}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung in geringem Überschuß zufügt und unter Kühlung auf 0° eine Stunde lang stehen läßt. Schließlich wird mit Jodlösung zurücktitriert

1 ccm $\frac{1}{10}$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ -Lösung = 0 001975 g Selen

¹⁾ B 87, 2551 (1904)

²⁾ Am Soc 24, 1087 (1902) — Lyons und Bush, Am Soc 30, 832 (1908)

³⁾ Am 18, 704 (1896) — 23, 119 (1900) — Norton, Am J Sc 157, 287 (1899)

Man kann auch das Selen gewichtsanalytisch bestimmen, indem man die filtrierte Salzsäurelösung mit Natriumbisulfit reduziert

Um in selenhaltigen Platinverbindungen das Platin rein zu erhalten, muß man sehr andauernd über dem Gebläse glühen

Silber durch Glühen selenfrei zu erhalten, ist überhaupt nicht möglich. Man muß in den betreffenden Fällen den Glühdruckstand in verdünnter Salpetersäure lösen und mit Salzsäure fallen ¹⁾

33 Silber Ag = 107.9

Viele Silbersalze sind licht oder luftempfindlich, worauf gebührend Rücksicht zu nehmen ist, auch sind sie nicht selten, wie das Silbersalz der Oxalsäure, Isocyanursäure, Pikrinsäure, der Knallsäure, oder der Lutidoncarbonsäure von Sedgwick und Collie²⁾, explosiv. Das chinolincarbonsäure Silber verbindet mit der unerfreulichen Eigenschaft, sich beim Erhitzen plötzlich zu zersetzen, eine sehr auffallende Neigung, Wasser anzuziehen ³⁾. Trockenes Diazobenzolsilber explodiert beim Überleiten von Schwefelwasserstoff, kann aber in wässriger Lösung als Sulfid gefällt werden ⁴⁾. Derartige Substanzen werden zur Silberbestimmung im Wasserstoffstrom geblüht, oder mit Salzsäure gekocht, ⁵⁾ während man sonst gewöhnlich einfach im Porzellantiegel versacht, oder man zersetzt sie in verdünnter Salpetersäure (eventuell im Rohre) und fällt mit Salzsäure ⁶⁾.

Hierbei erhält man oft infolge eines kleinen Kohlegehaltes des Silbers ein wenig zu hohe Zahlen, dann ist das Silber gewöhnlich nicht weiß und glänzend, sondern gelb und matt, man kann in solchen Fällen das Silber wieder in Salpetersäure lösen und nochmals vorsichtig abrauchen und glühen, gewöhnlich genügt aber einfaches Abrauchen mit Schwefelsäure.

Schwefelhaltige Silbersalze verlangen sehr intensives und anhaltendes Glühen ⁷⁾ (Siehe Seite 651 „Thiosemicarbazone“). Besser ist es daher, solche Salze im Rohre mit Salpetersäure bei ca. 200° aufzuschließen, nach dem Eindampfen das Silbernitrat mit Wasser und ein paar Tropfen Ammoniak zu lösen und mit Salzsäure zu fallen ⁸⁾.

Über die Analyse selenhaltiger Silbersalze siehe weiter oben.

¹⁾ Jackson, Ann. 179, 8 (1875). — Derartige Salze können zudem explosiv sein. Stosker u. Krafft, B. 39, 2200 (1906).

²⁾ Soc. 67, 407 (1895).

³⁾ Bernthsen u. Bender, B. 16, 1809 (1883).

⁴⁾ Griess, Ann. 137, 79 (1866).

⁵⁾ Gay-Lussac u. Liebig, Ann. Chim. Phys. (2), 25, 285 (1824).

⁶⁾ Hoogeweyff u. Van Dorp, Rec. 8, 173, Ann. (1899). — Dimroth, B. 39, 3912 (1906).

⁷⁾ Salkowski, B. 26, 2497 (1893). — Siehe auch Neuberg und Neumann, B. 35, 2050 (1902).

⁸⁾ Keller, Diss., Heidelberg 1905, S. 24.

Silbersalze von Halogen, eventuell auch noch Schwefel¹⁾ haltigen Substanzen²⁾ analysiert man nach der Methode von Vanino³⁾, oder man fällt das Silber als Halogensilber auf nassem Wege aus

Methode von Vanino

Man versetzt eine gewogene Menge des versuchten Silbersalzes, also ein Gemisch von Silber und Halogensilber, mit konzentrierter Atznation- oder Atzkalklösung und setzt Formaldehyd zu. Die Reaktion vollzieht sich in wenigen Minuten, das Silber scheidet sich in schwammiger Form ab und kann mit Leichtigkeit von anhaftendem Alkali durch Waschen mit Wasser und Alkohol befreit werden. Natürlich wird die Reduktion in einer Porzellanschale vorgenommen. Bei Bromsilber gelingt die Reaktion nur in der Wärme, bei Jodsilber nur bei wiederholtem Aufkochen und erneutem Zusatz von Formaldehyd.

Dupont und Freundler⁴⁾ empfehlen ganz allgemein die Substanz mit Königswasser einzudampfen und so das Silber in Chlorsilber überzuführen, für bromhaltige Substanzen ist es vorteilhafter, Bromwasserstoffsäure + Salpetersäure anzuwenden.

Die Halogenbestimmung mit der Silberbestimmung in der Weise zu verbinden, daß man nach Carius unter Zusatz bekannter Silbernitratmengen erhitzt und im Filtrate vom Halogensilber eine Restbestimmung des Silbers macht, wie empfohlen wird,⁵⁾ ist, wie Seite 212 gezeigt ist, nicht statthaft.

Faktorentabelle

Gefunden	Gesucht	Faktor	2	3	4	5
AgCl = 143.4	Ag = 107.9	0.75276	1.50551	2.25827	3.01102	3.76378
	6	7	8	9	log	
	4.51653	5.26929	6.02204	6.77480	0.87665 — 1	

34 Silicium Si = 28.4

Die organischen Siliciumverbindungen der Fettreihe pflegt man mit Soda und Salpeter zu schmelzen und die Kieselsäure in üblicher Weise durch Salzsäure abzuscheiden.⁶⁾ Das silico-

¹⁾ Rindl und Simonis, B 41, 840 (1908)

²⁾ Thiele, Ann 308, 343 (1899)

³⁾ B 31, 1763, 3136 (1898)

⁴⁾ Manuel opératoire de chimie organique 1898, S 80 — Rindl und Simonis a a O

⁵⁾ Taurke, B 38, 1609 (1905)

heptylkohlensaure Natrium¹⁾ zeigt die interessante Eigenschaft, beim Glühen im Platintiegel reine Soda zu hinterlassen, nach der Gleichung



Für aromatische Siliciumverbindungen hat Polis²⁾ auf Anregung von La Coste eine der Kjeldahischen Stickstoffbestimmung nachgebildete Methode ausgearbeitet. Man löst die zu untersuchende Substanz unter Erwärmen in ca. 20 ccm Schwefelsäure, der man je nach Bedürfnis eine entsprechende Menge von rauchender Säure zufügt und läßt dann aus einer Burette einige Kubikzentimeter konzentrierter Chamaleonlösung vorsichtig hinzutropfen. Es scheidet sich zunächst ein brauner Niederschlag von Mangansuperoxyd aus, welcher sich durch weiteres Erhitzen unter teilweiser Bildung von Manganoxysulfat löst, welches letzteres sich durch seine intensiv rote Farbe kundgibt. Setzt man die Erhitzung weiter fort, so verschwindet diese Farbe unter Bildung von schwefelsaurem Manganoxydul. Alsdann fügt man eine neue Menge von Kalumpermanganatlösung hinzu, erhitzt bis zur Entfärbung und setzt diese Operationen so lange fort, bis die Substanz vollständig zersetzt ist.

Es ist einleuchtend, daß die Zersetzung der Substanz wohl häufig in der Art verlaufen kann, daß zunächst leichtflüchtige Oxydationsprodukte entstehen, welche beim Erwärmen mit den Wasserdämpfen entweichen, erstere geben dann mitunter durch ihren Geruch ein Kriterium, ob die Substanz ganz zersetzt ist oder nicht. Alle Kieselsäure scheidet sich bei dieser Art des Operierens als Kieselsäureanhydrid aus. Die erkaltete Flüssigkeit wird mit Wasser verdünnt, die Kieselsäure abfiltriert und gegläht.

Die so resultierende Kieselsäure enthält stets wagbare Mengen, bis zu 0,8 Proz., von Manganoxyduloxyd, zu dessen Entfernung sie mit Salzsäure schwach erwärmt wird, alsdann filtriert man, wäscht aus und glüht nochmals im Platintiegel. Es kommt auch vor, daß selbst durch konzentrierte Salzsäure nicht alles Mangan in Lösung zu bringen ist, dann ist man gezwungen, die Kieselsäure nochmals mit Soda und einigen Körnern Salpeter zu schmelzen.

Wenn die zu analysierenden Substanzen einen relativ niedrigen Siedepunkt besitzen, bedarf die Ausführung dieser Bestimmungsmethode möglicherweise irgend einer Modifikation (Rückflußkühlung usw.).

Zur Analyse des Siliciumphenylchlorids³⁾ ($\text{SiC}_6\text{H}_5\text{Cl}_2$) wurde die Substanz in offenem Kugelchen gewogen, dann durch Erwärmen des letzteren in ein etwas Wasser enthaltendes Stopselglas getrieben, dann längere Zeit verschlossen stehen gelassen und die Zersetzung

¹⁾ Ladenburg, Ann. 164, 321 (1872).

²⁾ B. 19, 1024 (1886) — Ladenburg, B. 40, 2275 (1907).

³⁾ Ladenburg, Ann. 173, 153 (1874) — Ähnliche Verfahren Kipping, Soc. 91, 217 (1907) — Robinson und Kipping, Soc. 93, 442 (1908).

durch Schütteln und schwaches Erwärmen beschleunigt. Der Inhalt des Stopfsglases wurde dann in eine Platanschale gebracht, Ammoniak zugesetzt und auf dem Wasserbade zur Trockne gedampft. Hierauf wurde nach Wasserzusatz filtriert und die so abgeschiedene Silicobenzoesäure im Platintiegel gegluht. Da hierbei der Kohlenstoff niemals vollständig verbrannt wird, so wird noch nach Zusatz von Soda geschmolzen, die Masse in Wasser aufgelöst, Salzsäure und Salznäz hinzugefügt und zur Trockne gebracht, dann von neuem in Wasser gelöst, die Kieselsäure abfiltriert, gegluht und gewogen.

Triphenylsilicol¹⁾ wurde einfach mit konzentrierter Schwefelsäure abgeräucht.

Faktorentabelle

Gefunden	Gesucht	Faktor	2	3	4	5
$\text{SiO}_2 = 60.4$	$\text{Si} = 28.1$	0.47020	0.94040	1.41060	1.88080	2.35100
	6	7	8	9	log	
	2.82119	3.29139	3.76159	4.23179	0.67228 — 1	

35. Strontium $\text{Sr} = 87.6$

Strontium wird am besten als Sulfat bestimmt, weniger gut durch Erhitzen des schwach gegluhten Salzes mit Ammoniumcarbonat als kohlensaures Salz.²⁾

Siehe auch unter „Calcium“ und „Barium“.

Faktorentabelle

Gefunden	Gesucht	Faktor	2	3	4	5
$\text{SrSO}_4 = 183.7$	$\text{Sr} = 87.6$	0.47697	0.95394	1.43090	1.90787	2.38484]
	6	7	8	9	log	
	2.86181	3.33878	3.81674	4.29271	0.67849 — 1	

36. Tellur $\text{Te} = 127$

Das Tellurmethyljodur wird nach Wohler und Dean³⁾ durch Kochen mit Königswasser zersetzt, bis fast zur Trockne eingedampft und das Tellur mit schwefeliger Ammonium gefällt.

¹⁾ Dilthey und Eduardoff, B 37, 1141 (1904)

²⁾ Großmann und Von der Forst, B 37, 4142 (1904)

³⁾ Ann 98, 236 (1855)

Becker¹⁾ kochte das Telluritriäthyljodid andauernd mit konzentrierter Salpetersäure und fällte schließlich mit Schwefeldioxyd. Die Jodbestimmung erfolgte durch Glühen mit Natriumkalk.

Nach Rohrbach²⁾ muß man beim Fallen des Tellurs die wässrige Auflösung der schwefligen Säure allmählich zusetzen und längere Zeit erwärmen, da die Tellurabscheidung meistens erst nach längerem Kochen eintritt. Den Tellurniederschlag trocknet man am besten auf dem Wasserbade. Zu langsames Trocknen muß vermieden werden, da dieses auch die Oxydation erleichtert.

Zur Zerstörung der organischen Substanz wird vor der Tellurfällung mit rauchender Salpetersäure im Rohr erhitzt und danach der mit Wasser verdünnte Inhalt der Röhre zweimal zu Trockne gedampft und mit salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen.

Jannasch und Müller³⁾ reduzieren die tellurige Säure durch Kochen der ammoniakalischen Lösung mit Hydrosulamin. Das Tellur wird auf einen Asbesttrichter gebracht und im Kohlendioxydstrome getrocknet.

Lyons und Bush⁴⁾ zersetzten das α -Dinaphthyltellur nach Caius mit roter rauchender Salpetersäure im Rohre, reduzierten die tellurige Säure in salzsaurer Lösung mit Natriumbisulfit, sammelten das Tellur auf einem gewogenen Goochfilter und trockneten bei 105°.

Elementaranalysen tellurhaltiger Substanzen müssen mit Bleichromat unter großer Vorsicht vorgenommen werden, weil sonst leicht Tellur bis in den Kalhapparat gelangen kann,⁵⁾ und kleine Verpuffungen im Verbrennungsrohr selbst bei sehr langsamer Verbrennung kaum zu vermeiden sind.

Die Platinbestimmung von Tellurplatinverbindungen führt man aus, indem man die Substanz in einem gewogenen Porzellantiegel einige Zeit lang erwärmt, dann mittels des Gebläses stark glüht, aus dem Rückstande die tellurige Säure durch Salzsäure extrahiert, und nochmals leicht glüht.

37 Thallium $Tl = 204.1$

Die Substanz wird,⁶⁾ eventuell im zugeschmolzenen Rohre, gewöhnlich aber im Becherglase, mit konzentrierter Salpetersäure erhitzt, dann die überschüssige Säure auf dem Wasserbade nahezu, aber nicht vollständig verjagt, mit sehr wenig Wasser verdünnt und mit Sodaaugment neutralisiert. Man versetzt dann in der Kälte mit so viel Jodkaliumlösung, als zur Ausfällung des Thalliums notwendig

¹⁾ Ann 180, 266 (1875)

²⁾ Diss., Rostock 1900, S. 19

³⁾ B 81, 2388 (1898)

⁴⁾ Am Soc 40, 883 (1908)

⁵⁾ Kothner, Ann 819, 30 (1901) — Dasselbe auch sehr detaillierte Angaben über die Bestimmung von Tellur

⁶⁾ Hartwig, Ann 176, 262 (1875) — Ost, J pr (2) 19, 203 (1879)

ist, fugt noch $\frac{1}{3}$ Volumen absoluten Alkohols hinzu und filtriert durch ein bei 105° getrocknetes und gewogenes Filter, wäscht erst mit 50proz., dann mit absolutem Alkohol und trocknet bei 105°

Da sich sehr häufig neben Thalliumoxydulnitrat etwas Oxydnitrat bildet, so fällt beim Ausfällen des Thalliums mittels Jodkalium neben Thalliumjodur freies Jod mit aus, welches dem an sich rotgelben Jodthallium eine dunkle, oft ganz schwarze Färbung gibt. Um das Jod zu entfernen, setzt man so viel Schwefeligsäurelösung zu, daß die charakteristische Färbung des Jodthalliums wieder auftritt und ein schwacher Geruch von schwefeliger Säure wahrnehmbar ist. Bei jodhaltigen Substanzen, zu deren Aufschließung im Rohre oxydiert wird, muß die dabei gebildete Jodsäure vor dem Neutralisieren durch Soda mittels schwefeliger Säure reduziert werden.

Bei der Analyse halogen- und schwefelhaltiger Thalliumverbindungen kann man nach Lowenstamm¹⁾ Schwierigkeiten finden.

Beim Erhitzen unter Silbernitratzusatz mit Salpetersäure im geschlossenen Rohre findet sich bei dem Chlor-, bzw. Bromsilber stets noch unverändertes Chlor- und Bromthallium, und selbst eine kleine derartige Verunreinigung gibt naturgemäß schon einen beträchtlichen Fehler. Es ist also ein ziemlicher Überschuß von Silbernitrat und längeres Erhitzen notwendig. Im Filtrate vom Halogensilber kann dann nach dem Ausfällen des Silbers und Thalliums die Schwefelsäure mit Salzsäure, das Thallium in einer besonderen Probe durch Oxydation mit Bromwasser und Fällung mit Ammoniak als Tl_2O_3 bestimmt werden. Man kann aber auch — und das ist besser — gleich zwei Aufschlüsse machen, einen mit, einen ohne Silbernitrat. In dem mit Silbernitrat ausgeführten wird nur das Halogen bestimmt, in dem andern die übrigen Bestandteile.

Filippo Stuzzi²⁾ zerstört die organische Substanz durch abwechselndes Erwärmen mit Salpetersäure und Schwefelsäure, trocknet und verkohlt, extrahiert mit schwefelsäurehaltigem Wasser und bestimmt das Thallium durch Titration mit Normaljodkalium- und Normalsilberlösung.

Analyse der Thalliumdialkylverbindungen³⁾

Zur Thalliumbestimmung werden die Verbindungen mit rauchender Salpetersäure vorsichtig zersetzt, die Lösung wird dann auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand unter Zusatz einiger Tropfen schwefeliger Säure in Wasser aufgenommen und die auf 100—200 ccm verdünnte Lösung mit überschüssigem Jodkalium bei 90° gefällt. Nach dem Erkalten wird das Thalliumjodur auf dem Goochtafel abgesaugt, mit einer Mischung von 4 Volumen absoluten Alkohols und 1 Volumen Wasser ausgewaschen, bei 160—170° getrocknet und gewogen.

¹⁾ Dies, Berlin 1901, S. 32

²⁾ Ph. C. H. 38, 167 (1896)

³⁾ Meyer und Beilheim, B. 37, 2055 (1904)

Die Verbrennungen machten zunächst viel Schwierigkeiten, weil die Substanzen schon bei niedriger Temperatur — durchschnittlich gegen 200° — explosionsartig verpuffen und Gase entwickeln, die sich leicht der völligen Oxydation entziehen. Aus diesem Grunde muß die Substanz, von der man zweckmäßig nicht mehr als 0,2 g anwendet, in einer langen Schicht von Bleichromat verteilt und die Verbrennung so langsam als möglich geleitet werden. Trotz aller Vorsichtsmaßregeln ergibt aber das Resultat leicht ein geringes Defizit an Kohlenstoff und Wasserstoff — Siehe hierzu S. 177.

Die Halogenbestimmungen wurden nach Carius ausgeführt.

Thalliumverbindungen, die sich mit Salpetersäure explosionsartig zersetzen, werden zuerst durch Eindampfen mit Salzsäure vorbehandelt und dann, wie oben angegeben, analysiert.

Faktorieltabelle

Gefunden	Gesucht	Faktor	2	3	4	5
TiJ = 331	Ti = 204,1	0,61671	1,23342	1,85013	2,46684	3,08355
	6	7	8	9	log	
	3,70025	4,31698	4,93367	5,55038	0,79008 — 1	

38. Thorium Th = 232

Zur Bestimmung des Thoriums im Thoriumacetylaceton behandelt Urbain¹⁾ das Salz mit Salpetersäure und glüht das Thoriumnitrat, wobei Thoreide ThO_2 zurückbleibt.

39. Titan Ti = 48,1

Durch Glühen geht das Titanacetylaceton in TiO_2 über, das gewogen wird.²⁾

Zur Titanbestimmung in den Additionsprodukten von Titan-tetrachlorid an organische Substanzen muß je nach der Beständigkeit des Körpers mit kochendem Wasser oder Ammoniak zersetzt werden, manchmal führt auch nur Oxydation mit rauchender Salpetersäure zum Ziele.

Die so erhaltene Titansäure wird dann durch Glühen in TiO_2 übergeführt.

¹⁾ Bull. (3), 15, 348 (1896)

²⁾ Clinch, Diss., Göttingen 1904, S. 44

Die Halogenbestimmung wird entweder gewichtsanalytisch nach dem Ausfällen des Metalls durchgeführt oder titrimetrisch nach Mohr. Zur Abstumpfung der hydrolytisch entstehenden Salzsäure muß, nach Rosenheim, Natriumacetat zugefügt werden.

Die Volhardsche Titrationsmethode kann hier nicht angewandt werden, weil die in der Lösung vorhandenen organischen Substanzen die Eisenhodianreaktion beeinträchtigen.

Die Elementaranalyse macht zum größten Teile unüberwindliche Schwierigkeiten, denn es bilden sich hierbei Titancarbide, die durch keine der bei der Verbrennung anwendbaren Reagenzien zerlegt werden können.

Schnabel¹⁾ hat alle Modifikationen der Verbrennung im geschlossenen und offenen Rohre, Beschickung mit Kupferoxyd, Bleichromat, Kalumbichromat versucht und auch sonst nicht übliche Oxydationsmittel, z. B. ein Gemisch von Salpeter und Kalumbichromat bei Vorlegung von Kupferspänen angewandt, ohne bei der Analyse befriedigende Resultate erzielen zu können.

Faktorentabelle

Gefunden	Gesucht	Faktor	2	3	4	5
TiO ₂ = 80.1	Ti = 48.1	0.60050	1.20100	1.80150	2.40200	3.0025
	6	7	8	9	log	
	3.00299	4.20349	4.80399	5.40449	0.77851 — 1	

40. Uran U = 239.5

Zur Uranbestimmung zerstört man nach Vaillant²⁾ die organische Substanz durch Kochen mit konzentrierter Salpetersäure. In der erhaltenen Lösung läßt sich dann das Uran durch einfaches Glühen als Oxyduloxyd U₃O₈ bestimmen.

Es empfiehlt sich, das Oxyd durch Abwaschen mit Schwefelsäure nochmals sorgfältig von Kohlenstoffresten zu befreien.³⁾

Scholtz und Kipke⁴⁾ fanden speziell das Uransalz des Piperonylpyrazolin-*n*-carbonamids zu dessen Reinigung geeignet. Zur Analyse wurde direkt gegluht.

¹⁾ Diss., Berlin 1906, S. 17.

²⁾ Bull. (3) 15, 519 (1896). — Schuck, Diss., Münster 1900, S. 42.

³⁾ Clinch, Diss., Göttingen 1904, S. 47.

⁴⁾ B. 37, 1702 (1904).

Faktorentabelle

Gefunden	Gesucht	Faktor	2	3	4	5
$\text{U}_3\text{O}_8 = 846.5$	$\text{U}_3 = 718.5$	0.84879	1.69758	2.54637	3.39516	4.24395
	6	7	8	9	log	
	5.09273	5.94152	6.79031	7.63910	0.92880 — 1	

41 Wismut $\text{Bi} = 208.5$

Dampft man Wismuttriphenyl wiederholt mit Eisessig ein, so laßt sich nach Classen¹⁾ der Rückstand ohne Kohleabscheidung in Salpetersäure lösen und daraus in gewöhnlicher Weise Wismutoxyd gewinnen, welches gewogen wird. Zur Analyse des Triphenyldinitrowismutdinitrats erhitzt Gillmeister²⁾ die Substanz im Schießhohr mit rauchender Salpetersäure 3 Stunden lang auf 150°, dampft auf dem Wasserbade bis nahe zur Trockne, neutralisiert mit Ammoniak und versetzt dann mit wenig konzentrierter Salzsäure und hierauf mit sehr viel Wasser. Es fällt dann sämtliches Wismut als Oxychlorid aus, das bis zum Verschwinden der Chlorreaktion gewaschen und bei 100° auf gewogenem Filter bis zum konstanten Gewichte getrocknet wird.

Die meisten anderen aromatischen Wismutverbindungen können schon durch konzentrierte Salzsäure, eventuell beim Kochen, zerlegt werden. Die Substanz wird in einem Glasschälchen mit konzentrierter Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt, bis klare Lösung eingetreten ist, der Überschuß der Säure möglichst verdampft und der Rückstand in viel kaltes Wasser gegossen, wobei sich das Oxychlorid ausscheidet.

Resistente Wismutverbindungen werden in einer Platinschale mit mäßig starker Salpetersäure übergossen und dann so lange rauchende Salpetersäure in kleinen Portionen zugesetzt, bis die Oxydation bei sorgfältigem Vermeiden alles Spritzens beendet ist. Dann wird auf dem Wasserbade zur Trockne gedampft und der Rückstand nach und nach zum lebhaften Glühen erhitzt. Es hinterbleibt Wismutoxyd.

Zur Verbrennung der Wismutalkyle wagt Marquardt³⁾ die Substanz in einem mit Stickstoff gefüllten Röhrchen ab, die Substanz in ein Glaskügelchen einzuschmelzen ist nicht ratsam, da sich bei der Verbrennung die Öffnung des Kügelchens durch ausgeschiedenes Wismutoxyd leicht verstopft, worauf durch weiteres Erhitzen Explosion eintritt.

¹⁾ B 23, 950 (1890)

²⁾ Diss., Rostock 1896, S. 29, 37, 44, 48

³⁾ B 20, 1518 (1887)

Die Wismutbestimmung wird ausgeführt, indem die im Glaskügelchen abgewogene Substanz im zugeschmolzenen Rohre mit Salpetersaure zersetzt wird

Im Wismutthioharnstoffrhodanid bestimmt V J Meyer¹⁾ das Metall durch Fallen mit Schwefelwasserstoff in salzsaurer Lösung, Auswaschen mit Schwefelwasserstoffwasser, Alkohol und Ather und Trocknen bei ca 105° als Bi_2S_3 .

Faktorentabelle

Gefunden	Gesucht	Faktor	2	3	4	5
$\text{Bi}_2\text{O}_3 = 405$	$\text{Bi}_2 = 417$	0 89077	1 79355	2 69032	3 58710	4 48387
	6	7	8	9	log	
	5 38064	6 27742	7 17419	8 07097	0 90422 — 1	

Gefunden	Gesucht	Faktor	2	3	4	5
$\text{BiOCl} = 200$	$\text{Bi} = 208.5$	0 80208	1 60415	2 40623	3 20831	4 01039
	6	7	8	9	log	
	4 81246	5 61454	6 41662	7 21869	0 96268 — 1	

Gefunden	Gesucht	Faktor	2	3	4	5
$\text{Bi}_2\text{S}_3 = 513.2$	$\text{Bi}_2 = 417$	0 81258	1 62516	2 43774	3 25032	4 06291
	6	7	8	9	log	
	4 87549	5 68807	6 50065	7 31323	0 90987 — 1	

42 Wolfram W = 184

Zu Analyse der in der Eiweißchemie häufig verwendeten Phosphorwolframate kann man sich nach Barber²⁾ nur der Spiengergschen Methode³⁾ in einer etwas modifizierten Form bedienen, da alle anderen Verfahren zur Trennung von Phosphor- und Wolframsäure unbefriedigende Resultate geben

¹⁾ Diss., Berlin 1905, S 43

²⁾ M 27, 379 (1906)

³⁾ J pr (2), 22, 421 (1880)

Zu der in heißem Wasser gelosten Substanz wird möglichst wenig einer konzentrierten heißen Gerbsäurelösung hinzugefügt (auf 1 g Substanz ca 6—8 ccm einer 50proz Gerbsäurelösung). Die Lösung wird mit Ammoniak übersättigt und längere Zeit warm gehalten, da sonst Erstarrung zu einer gelatineartigen Masse eintritt, die erst wieder in Lösung gebracht werden muß. Sobald die anfangs hellbraune Flüssigkeit dunkel und trüb wird, wird mit konzentrierter Salzsäure angesäuert, solange die Flüssigkeit noch ammoniakalisch ist, entsteht durch die Hinzufügung der Salzsäure ein grünlich gefärbter und zu Klumpen geballter Niederschlag. Wird nun weiter genügend angesäuert, so fällt dann die ganze Wolframsäure als brauner, feinkörniger Niederschlag aus, der eine Zeitlang gekocht wird, wodurch die Fällung vollständig wird. Man läßt nun absetzen und filtriert nach mindestens 6 Stunden den Niederschlag ab, wäscht mit salzsäurehaltigem Wasser nach, dampft das Filtrat auf die Hälfte ein, um noch eventuell neuerdings ausgeschiedenes Wolfram abzufiltrieren, trocknet und glüht die vereinigten Niederschläge im Porzellantiegel bis zur Gelbfärbung, die beim Erkalten in Blattgrün übergeht. Der Niederschlag wird als WO_3 in Rechnung gezogen. Das Filtrat wird nun behufs Zerstörung der organischen Substanz nach vorsichtigem Zusatze von konzentrierter Salpetersäure wenigstens zweimal bis zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird mit verdünnter Salpetersäure aufgenommen und mit molybdansaurem Ammonium im Überschuß versetzt. Der nach längerem Stehen abfiltrierte Niederschlag wird in Ammoniak gelöst, mit Magnesiamixtur gefällt und als $Mg_2P_2O_7$ bestimmt.

Die Bestimmung aus dem Glührückstande, wie sie bei diesen Phosphorwolframatens manchmal gemacht wird,¹⁾ erwies sich als ungenau, da der Glührückstand immer geringer ist, als dem tatsächlichen Gehalte an anorganischer Substanz entspricht, was entweder auf die nicht völlige Überführung in WO_3 — indem möglicherweise der Rückstand mehrere Oxyde des Wolframs als Phosphate enthält — oder auf Entweichen von Phosphor zurückzuführen ist. Gegen letztere Annahme aber spricht die gar zu große Differenz von oft mehr als 2 Prozenten.

Faktorentabelle

Gefunden	Gesucht	Faktor	2	3	4	5
$WO_3 = 232$	$W = 184$	0.79310	1.58621	2.37931	3.17241	3.96552
	α	7	8	9	log	
	4.75862	5.55172	0.34482	7.13793	0.89933	— 1

¹⁾ Gulewicz, Z. physiol. 27, 192 (1899), dann auch Kehrman, Z. anorg. 6, 388 (1894)

43 Zink Zn = 65.4

Die Bestimmung des Zinks in organischen Verbindungen durch Fällen als Sulfid oder Carbonat ist umständlich, schwierig und in wenig geübter Hand nicht sehr genau¹⁾

Nach Huppert und von Ritte²⁾ erhält man dagegen gute Resultate, wenn man das Zinksalz mit konzentrierter Salpetersäure im Porzellantiegel (Platintiegel werden sehr stark angegriffen) übergießt, bei niedriger Temperatur (zur Vermeidung des Spritzens) abraucht und den anscheinend trockenen Rückstand — der bei unvorsichtigem Erhitzen leicht verpufft — langsam weiter erhitzt³⁾ und schließlich glüht, bis er beim Erkalten vollständig weiß erscheint. Das Zink bleibt als Oxyd zurück — Noch besser ist es nach Willstätter und Pfannenstiel⁴⁾, die Zersetzung im Glaskolben vorzunehmen

Kauffer⁵⁾ erhitzt Chlorzinkdoppelsalze nach Carius, bestimmt das Halogen mittels Silbernitrat, fällt im Filtrate das Silber mit Salzsäure und hierauf das Zink mit Soda. Man wäscht, löst das Zinkcarbonat auf dem Filter mit Salpetersäure und verfäht weiter nach Huppert und von Ritte.

Ähnlich verfährt Pohl⁶⁾ zur Analyse des phenylcarbithio-sauren Zinks

Zinkpyktrat explodiert beim Erhitzen⁷⁾

Faktorentabelle

Gefunden	Gesucht	Faktor	2	3	4	5
ZnO = 81.4	Zn = 65.4	0.80344	1.60688	2.41032	3.21376	4.01720
	6	7	8	9	log	
	4.82064	5.62408	6.42752	7.23096	0.90495 — 1	

44 Zinn Sn = 118.5

Schwer flüchtige Zinnverbindungen werden nach Aionheim⁸⁾ mit Soda und Salpeter oder mit Atzkalk und Salpeter⁹⁾ geschmolzen. Man löst dann in Wasser und fällt durch genaues

¹⁾ Siehe übrigens bei „Cadmium“, S. 260 — Kiliani, B. 41, 2656 (1908)

²⁾ Z. anal. 35, 311 (1896)

³⁾ Bequem in einer Liebenschen Muffel

⁴⁾ Ann. 358, 250 (1908)

⁵⁾ Privatmitteilung

⁶⁾ Diss., Berlin 1907, S. 20

⁷⁾ Silberrad und Phillips, Soc. 93, 482 (1908)

⁸⁾ Ann. 194, 156 (1879)

⁹⁾ Straus und Ecker, B. 39, 2993, Ann. (1906)

Neutralsieren mit Salpetersäure das Zinnoxid vollständig aus. Im Filtrate können eventuell die Halogenbestimmungen vorgenommen werden.

Pfeiffer und Schnuermann¹⁾ zersetzen das Tetraphenylzinn mit rauchender Salpetersäure im Rohre.

Zur Zerlegung des Diisoamylzinnoxichlorids erhitzte Truskier²⁾ zwei Tage lang auf 270°.

Flüchtigere Substanzen werden mit konzentrierter Salzsäure (auf 0.2—0.3 g Substanz genügen 5 ccm der Säure) im zugeschmolzenen Rohre auf 100° erhitzt. Hierdurch wird eine Spaltung in Zinnchlorid und Kohlenwasserstoff bewirkt. Nach 12—18stündiger Digestion öffnet man das Rohr und spült den Inhalt sorgfältig mit Wasser in eine Platinschale. Hierauf wird mit Soda alkalisch gemacht und vorsichtig zur Trockne gedampft, gegluht, mit Wasser aufgenommen, die Lösung mit dem Niederschlage in ein Becherglas gespült, in der Siedehitze genau mit Salpetersäure neutralisiert und einige Zeit gekocht. Dann wird das Zinnoxid abfiltriert, gewaschen, gegluht und gewogen.

In Zinndoppelsalzen wird auch oftmals das Zinn als Sulfur abgeschieden und dann durch Gluhen an der Luft in Oxyd übergeführt.³⁾

Reissert und Heller⁴⁾ erhitzten ein Zinnchloriddoppelsalz mit rauchender Salpetersäure und Silbernitrat im Rohre auf 300°. Das Reaktionsprodukt enthält das Chlor als unlösliches Chlorsilber und das Zinn als unlösliche Metazinnsäure. Der Rückstand wurde mit warmem Wasser gewaschen, auf einem Filter gesammelt und mit verdünntem Ammoniak ausgelaugt. — Chlorsilber ging in Lösung und wurde im Filtrate wieder durch Salpetersäure herausgefällt, die auf dem Filter gebliebene Metazinnsäure wurde getrocknet und stark gegluht.

Die Elementaranalyse der Zinntetrachloriddoppelverbindungen bietet nach Schnabel ähnliche Schwierigkeiten, wie diejenige der Titanchloridderivate.⁵⁾

Faktorentabelle

Gefunden	Gesucht	Faktor	2	3	4	5
$\text{SnO}_2 = 150.5$	$\text{Sn} = 118.5$	0.78738	1.57475	2.36213	3.14950	3.93688
	6	7	8	9	log	
	1.72425	5.51163	6.29900	7.08638	0.89618	— 1

¹⁾ B 37, 321 (1904). — Siehe auch Diltney, B 36, 930 (1893).

²⁾ Duss, Zurich 1907, S. 53.

³⁾ Hofmann, B 18, 115 (1885).

⁴⁾ B 37, 4375 (1904). — Ähnlich verfährt Truskier, Duss, Zurich 1907, S. 53.

⁵⁾ Siehe S. 309.

45. Zirkon $Zr = 90.6$

Zirkonacetylaceton wurde direkt verascht und stark gegluht. Zirkonoxyd bleibt zuruck.

Zur Elementaranalyse mischt man mit Kupferoxyd im Bajonettrohr, da das Zirkonoxyd außerordentlich leicht Kohlenstoff zuruckhalt ¹⁾

Zirkonumkiprat explodiert beim Erhitzen ²⁾

Faktorentabelle

Gefunden	Gesucht	Faktor	2	3	4	5
$ZrO_2 = 122.6$	$Zr = 90.6$	0.73899	1.47798	2.21696	2.95595	3.69494
	6	7	8	9	log	
	4.43393	5.17292	5.91190	6.65089	0.86864	— 1

Sechster Abschnitt

Aschenbestimmung³⁾ und Aufschließung organischer Substanzen auf nassem Wege.**1 Aschenbestimmung**

Hat man die in einer organischen Substanz als Verunreinigung enthaltenen anorganischen Bestandteile zu bestimmen, so verascht man im allgemeinen am besten im Platintiegel unter Zuleitung eines Sauerstoffstromes ⁴⁾

Zur Beschleunigung der Veraschung sowie zur Verhinderung des Überschaumens usw. ist das Beimengen gewogener Mengen von fein vertheiltem Silber⁵⁾, Calciumacetat⁶⁾, Calciumphosphat⁷⁾, Calciumoxyd⁷⁾⁸⁾, Magnesia⁹⁾, Quarzsand¹⁰⁾, Eisenoxyd¹⁰⁾¹¹⁾ und Zinkoxyd¹²⁾ empfohlen worden.

¹⁾ Aldous Clinch, Diss., Göttingen 1904, S. 40 — Biltz und Clinch, Z. anorg. 40, 218 (1904)

²⁾ Silberiad und Philips, Soc. 93, 484 (1908)

³⁾ Siehe auch S. 162, 265, 295

⁴⁾ Minot, Ch. Ztg. 14, 510 (1890)

⁵⁾ Kassner, Pharm. Ztg. 33, 758 (1888)

⁶⁾ Shuttleworth u. Tollens, Journ. Landw. 47, 173 (1899)

⁷⁾ Ritthausen, Die Eiweißstoffe usw. Bonn 1872, S. 239 — Gutzeit, Ch. Ztg. 29, 556 (1905)

⁸⁾ Wislicenus, Z. anal. 40, 441 (1901)

⁹⁾ Klein, Ch. Ztg. 27, 623 (1903)

¹⁰⁾ Alberti u. Hempel, Z. angew. 4, 486 (1891) — Donath und Eichleider, Osterr.-Ung. Z. f. Rubenz und Landw. 21, 281 (1892)

¹¹⁾ Kassner, Ph. Ztg. 34, 266 (1889)

¹²⁾ Lucien, Bull. assoc. des chim. Belg. 1889, 356

Ebenso kann ein „Verdünnen“ der Substanz durch Oxalsäure¹⁾ oder Benzoesäure²⁾ gelegentlich von Vorteil sein

Ein Verfahren und einen (Platin-)Apparat zur exakten Veraschung hat Wislicenus³⁾ angegeben

Explosive Körper müssen vorher in geeigneter Weise zersetzt werden⁴⁾

2. Aufschließung organischer Substanzen auf nassem Wege⁵⁾

An Stelle der Veraschung tritt die Verbiennung der organischen Substanz auf nassem Wege namentlich dann, wenn es gilt, anorganische Substanzen, die in geringer Menge vorhanden oder beim Glühen flüchtig sind, quantitativ zu bestimmen

Für diesen Zweck ist namentlich das Kjeldahlsche Verfahren (S 195) wiederholt in Vorschlag gebracht worden, so von Ishewsky und Nikitin⁶⁾, La Coste und Pohlis⁷⁾, Halenke⁸⁾, endlich von Gras und Gintl⁹⁾ und Neumann¹⁰⁾

Zerstörung der organischen Substanz nach Gras und Gintl.

Diese Methode ist speziell für die Untersuchung von Teerfarbstoffen ausgearbeitet worden. Es ist übrigens selbstverständlich, daß das Verfahren mit gleich gutem Erfolge auch für die Untersuchung von Nahrungs- und Genußmitteln, sowie für den Nachweis von Metallgiften in Leichenteilen (welche, wenn nötig vorher durch vorsichtiges Trocknen bei ca. 80° C von der Hauptmenge ihres Wassergehaltes befreit werden) anwendbar ist

Man bringt je nach Umständen 10 g oder mehr von der zu untersuchenden Substanz (bei Farbstoffen en pâte oder Farbstofflösungen nach vorherigem Trocknen) in einen geräumigen langhalsigen Kolben. Derselbe ist mit einem einfach durchbohrten Pfropfen verschließbar, dessen Bohrung eine in einen spitzen Winkel abgebogene, längere Glasröhre trägt, die andererseits in ein Kolbchen mit Kugelhohransatz, etwa nach Peligot¹¹⁾, gasdicht eingepaßt werden kann. In diesem Kolben übergießt man die, wenn nötig vorher zerriebene, Substanz mit 60–80 ccm konzentrierter Schwefelsäure, der 10 Proz gepulvertes Kaliumsulfat zugesetzt werden. Man erhitzt nun im schrag

¹⁾ Grobert, Neue Ztsch. Rubenz-Ind. **28**, 181 (1889) — Siehe S 262

²⁾ Boyer, C. i. **111**, 190 (1890)

³⁾ Wislicenus, Z. anal. **40**, 441 (1901)

⁴⁾ Siehe S 255, 276, 308

⁵⁾ Siehe auch S 102ff u 265

⁶⁾ Pharm. Ztg. f. Rußl. **34**, 580 (1895)

⁷⁾ B. **19**, 1024 (1886) — B. **20**, 718 (1887)

⁸⁾ Ztschr. Unters. Nahr. Gen. **2**, 128 (1898)

⁹⁾ Ost. Ch. Ztg. **2**, 308 (1899) — Siehe ferner Medicus und Mebold, Ztsch. Elektr. **8**, 690 (1902) — Dennstedt u Rumpf, Z. physiol. **41**, 42 (1904)

¹⁰⁾ Siehe S 318

¹¹⁾ Siehe S 193

gestellten Kolben, welchen man vorher mit dem (mit ca 20 ccm destillierten Wassers beschickten) Kolben dicht verbunden hat, allmählich, und, nach dem Aufhören des anfangs häufig auftretenden Aufschauens, bis auf eine dem Siedepunkte der Schwefelsäure nahe liegende Temperatur. Nach mehrestündigem Erhitzen (nach Umständen 6—8 Stunden) ist die organische Substanz zumeist größtenteils zerstört, und eine nur mehr wenig gefärbte Flüssigkeit entstanden.

Vollständige Entfärbung erreicht man durch Zusatz von kleinen Anteilen zerriebenen Kaliumnitrats in die noch heiße und im nunmehr offenen Kolben ständig weiter erhitzte Flüssigkeit gewöhnlich binnen kurzer Zeit ¹⁾ Ist Farblosigkeit erreicht, oder doch bei weiter fortgesetztem Erhitzen keine weitere Veränderung der Flüssigkeit mehr wahrnehmbar, dann läßt man erkalten, verdünnt den Kolbenninhalt vorsichtig mit reichlichen Mengen Wassers und erwärmt längere Zeit auf dem Wasserbade, um die bei der Zersetzung der nitrosen Schwefelsäure entstandenen Stickstoffoxyde zu entfernen. Hierauf vermischt man die in dem Vorlegekolben angesammelte Flüssigkeit, in welcher stets Schwefeldioxyd, aber auch Anteile etwa vorhandener flüchtiger Metalle vorhanden sind (so insbesondere in Fällen, wo die untersuchte Substanz Chloride oder als Chlorhydrat einer Farbbase Arsen, eventuell Antimon und Quecksilber enthält), mit der von den Oxyden des Stickstoffs möglichst befreiten, noch warmen Hauptmenge der Lösung. Schließlich oxydiert man, falls dies nicht durch den Gehalt an Oxyden des Stickstoffs in der Lösung erfolgt sein sollte, Reste des Schwefeldioxyds durch Einleiten von mit Luft gemengtem Bromdampf.

Die so vorbereitete und entsprechend verdünnte Lösung wird nun unter Erwärmen mit reinem Schwefelwasserstoffgas gesättigt und durch längere Zeit im verschlossenen Kolben der Einwirkung eines Überschlusses dieses Gases überlassen.

Der hierbei etwa abgeschiedene Niederschlag wird abfiltriert, gewaschen und der Untersuchung auf die durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung fallbaren Metalle zugeführt. Zu diesem Zwecke wird im Niederschlage in üblicher Weise die Trennung der Metallsulfide der fünften von jenen der sechsten Gruppe vorgenommen und die getrennten Sulfide systematisch untersucht. Hierbei hat man es speziell zur Ermittlung etwa vorhandenen Arsens für zweckmäßig befunden, den Niederschlag der Sulfide der sechsten Gruppe durch Kochen mit einer Lösung von Natriumsuperoxyd zu oxydieren und die dabei leicht entstehende Arsensäure nachzuweisen bzw. quantitativ zu bestimmen.

Das Filtrat vom Schwefelwasserstoff-Niederschlag untersucht man sodann nach Neutralisation mit Ammoniak in üblicher Weise auf Metalle der dritten resp. vierten Gruppe.

¹⁾ Bei schwer oxydierbaren Substanzen kann man den Zusatz von Kaliumnirat auch schon früher vornehmen.

Ein etwa vorhandener größerer Gehalt an Blei sowie ein Gehalt an Barium verrät sich bei diesem Gange der Untersuchung durch das Auftreten einer größeren oder geringeren Menge eines Niederschlages in der ursprünglichen, durch Erhitzen mit Schwefelsäure enthaltenen und verdünnten Lösung, welche bei Abwesenheit bestimmbarer Mengen dieser Metalle, nach dem Verdünnen in der Regel vollkommen klar sein wird.

Aufschließungsmethode (Sauregemisch-Veraschung) von Alb. Neumann¹⁾

Die Aufschließung wird in einem schief liegenden Rundkolben aus Jenenser Glas, welcher ca 10 cm Halslänge und $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Liter Inhalt hat, vorgenommen. Über demselben befindet sich ein mit Tropfcapillare versehener Hahntrichter.

Das Sauregemisch wird durch vorsichtiges Eingießen von $\frac{1}{2}$ Liter konzentrierter Schwefelsäure in $\frac{1}{2}$ Liter Salpetersäure vom sp. Gew. 1.4 erhalten.

Vorbehandlung der Substanz

Blut wird zweckmäßig vor dem Aufschließen eingedampft.

Fett- oder kohlenhydratreiche Stoffe, wie Milch, werden, namentlich wenn es sich um größere Mengen handelt, zweckmäßig so konzentriert, daß man sie in dem Veraschkolben mit dem vierten Teil konzentrierter Salpetersäure mischt und dann auf einem Babobloch mit starker Flamme eindampft.

Für die meisten Bestimmungen im Harn ist eine Veraschung nicht erforderlich. Dieselbe muß aber bei eiweißhaltigem Harn und für die Eisenbestimmung vorgenommen werden.

Um größere Mengen Harn (z. B. 500 ccm zur Eisenbestimmung) für die Aufschließung schnell und quantitativ zu konzentrieren, läßt man kontinuierlich kleine Mengen des mit $\frac{1}{10}$ Vol. konzentrierter Salpetersäure versetzten Harns zu konzentrierter siedender Salpetersäure fließen, und zwar erhitzt man letztere (30 ccm) in dem eben beschriebenen Kolben zum Sieden und reguliert das Zutropfen der Mischung so, daß bei starkem Kochen der Flüssigkeit keine zu große Volumvermehrung (höchstens bis zu 100 ccm) eintritt. Kolben und Hahntrichter werden mit wenig verdünnter Salpetersäure nachgespült und schließlich die Lösung auf 50 ccm konzentriert.

Ausführung der „Sauregemisch-Veraschung“

Die — eventuell vorbehandelte — Substanz wird im Rundkolben mit 5—10 ccm Sauregemisch übergossen und, falls energische Reaktion eintritt (wobei man abzukühlen hat), nach dem teilweisen Ablauf derselben, mit mäßiger Flamme erwärmt.

¹⁾ Neumann, Z. physiol. 37, 115 (1902) — 48, 32 (1904).

Überhaupt ist die Veraschung mit kleiner Flamme, so daß die Oxydation gerade ohne besondere Heftigkeit verläuft, durchzuführen. Erst am Schluß steigert man die Hitze, sonst braucht man, weil ein Teil der Salpetersäure unausgenutzt entweicht, viel mehr Sauregemisch.

Sobald die Entwicklung der braunen Nitrosodämpfe geringer wird, gibt man aus dem Hahndröhrchen von der gezeichneten Form (Fig 146) tropfenweise weiteres Gemisch (annähernd gemessene Mengen) hinzu, bis man glaubt, daß die Substanzerstörung beendet ist, was man daran erkennt, daß sich die hellgelbe oder farblose Flüssigkeit nach dem Abstellen des Zuflusses der Oxydationsflüssigkeit und dem Verjagen der braunen Dämpfe bei weiterem Erhitzen nicht dunkler färbt und auch keine Gasentwicklung mehr zeigt — Will man eine Eisenbestimmung ausführen, so kocht man noch $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stunden weiter.

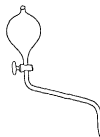


Fig 146

Nun fügt man noch dreimal soviel Wasser hinzu, als Sauregemisch verbraucht wurde, erhitzt und kocht etwa 5—10 Minuten. Dabei entweichen braune Dämpfe, welche von der Zersetzung der entstandenen Nitrosylschwefelsäure herrühren.

In der so erhaltenen Lösung werden dann die Basen in üblicher Weise aufgesucht und bestimmt, für die Bestimmung von Eisen, Phosphor und Salzsäure hat indessen Neumann besondere Verfahren ausgearbeitet¹⁾. Siehe S 216, 267 und 289.

Aufschließung durch Elektrolyse

Gasparini²⁾ empfiehlt zur Zerstörung der organischen Substanz die elektrolytische Oxydation in salpetersaurer Lösung.

Einen hierzu geeigneten Apparat liefert M. Wallach Nachf., Kassel. Die in Salpetersäure D 1 42 aufgenommene Substanz wird 6—16 Stunden lang zwischen Platinelektroden mit 4—7 Amp und 8—16 Volt behandelt. Es empfiehlt sich Gleichstrom anzuwenden. Das Ende der Oxydation ist daran zu erkennen, daß die Flüssigkeit fast farblos wird, nicht mehr schäumt und nach Stromunterbrechung keine Gasentwicklung mehr zeigt. Siehe auch S 243.

¹⁾ Über ein ähnliches Verfahren siehe Rothe, Mitt. Kgl. Mater.-Prüf. Amt 25, 105 (1907).

²⁾ Atti Lincei (5), 13, II, 94 (1904) — Gazz. 35, I, 501 (1905) — Scutti und Gasparini, Staz. speriment. agrar. ital. 40, 150 (1907) — Gasparini, Gazz. 37, II, 426 (1907) — Siehe auch Budde und Schou, Z. anal. 33, 344 (1899).

Siebenter Abschnitt

Ermittlung der empirischen Formel.

Das Verhältnis der Atome Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff usw. in einer organischen Substanz wird nach den Ergebnissen der Elementaranalyse in der Art ermittelt, daß man zuerst die gefundenen Prozentzahlen durch die Atomgewichte der betreffenden Elemente dividiert

Von den so erhaltenen Zahlen nimmt man die kleinste als Divisor für die übrigen. Man erhält nunmehr Werte, welche entweder (nahezu) ganzen Zahlen entsprechen oder durch Multiplikation mit 2 oder 3 in Zahlen verwandelt werden, die durch geringe Abrundung zu Ganzen werden

So seien zum Beispiel in einer Substanz gefunden worden

$$C = 68.0\%$$

$$H = 10.7\%$$

$$N = 10.1\%$$

$$\text{Differenz f. O} = 11.2\%$$

Die Divisionen $\frac{68}{12}$, $\frac{10.7}{1}$, $\frac{10.1}{14}$ und $\frac{11.2}{16}$ ergeben die Zahlen

$$5.67 \quad 10.7 \quad 0.72 \quad 0.70$$

Diese durch 0.7 dividiert

$$8.1 \quad 15.3 \quad 1.0 \quad 1.0$$

Dem entspricht die einfachste Formel $C_8H_{16}ON$

Außerst zweckmäßig ist der Vorschlag Felix Kauflers¹⁾, die wahrscheinlichste Formel durch Entwicklung in Näherungsbrüche zu ermitteln

Diese Methode gleicht die Analysenfehler eben durch ihren Näherungscharakter aus. Obiges Beispiel wäre danach folgendermaßen zu rechnen

Zunächst das Verhältnis $C : H = 5.67 : 10.7$

5.67	10.7	1	1	1	7	1	6	9
64	503	1	0	1	1	8	9	62
55	9	7	1	1	2	15	17	117
1		1						
		6						
		9						

¹⁾ Privatmitteilung

Dann das Verhältnis C N = 5 67 0 72

$$\begin{array}{r|l|l} 5\ 67 & 0\ 72 & 7 \\ 63 & 9 & 1\ 0 \end{array} \left| \begin{array}{l} 7\ 1\ 7 \\ 1\ 1\ 8 \\ 7\ 8\ 63 \end{array} \right.$$

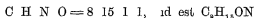
Endlich C O = 5 67 0 70

$$\begin{array}{r|l|l} 5\ 67 & 0\ 70 & 8 \\ 7 & & 10\ 0 \end{array} \left| \begin{array}{l} 8\ 10 \\ 1\ 10 \\ 8\ 81 \end{array} \right.$$

oder H N = 10 70 0 72

$$\begin{array}{r|l|l} 10\ 70 & 0\ 72 & 14 \\ 62 & 10 & 1\ 0 \\ 2 & & 6\ 1 \end{array} \left| \begin{array}{l} 14\ 1\ 65 \\ 1\ 1\ 7 \\ 14\ 15\ 104 \end{array} \right.$$

Daraus ergibt sich zwanglos das Verhältnis



Man berücksichtigt beim Aufstellen der Formel, daß die Werte für Wasserstoff und Stickstoff in der Regel etwas zu hoch (bis zu 0.3 Proz), diejenigen für den Kohlenstoff bei Substanzen, die bloß Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten, um ebensoviel zu niedrig auszufallen pflegen, Substanzen, die außer den drei genannten noch andere Elemente enthalten, liefern bei der Analyse oftmals ein Plus an Kohlenstoff von einigen Zentelprozenten.

Auch auf das Gesetz der paaren Valenzzahlen ist Rücksicht zu nehmen.

Bei kompliziert zusammengesetzten Substanzen läßt sich natürlich die empirische Formel nicht mehr mit Sicherheit errechnen,¹⁾ muß vielmehr auf Grund von Umwandlungsreaktionen und nach Ermittlung der Molekulargröße bestimmt werden.

¹⁾ Siehe das Vorwort zur ersten Auflage

Viertes Kapitel

Ermittlung der Molekulargröße

Die Ermittlung der Molekulargröße kann entweder mittels chemischer oder mittels physikalischer Methoden erfolgen

Von letzteren Methoden kommen für die Labordiagnose eigentlich nur die Dampfdichtebestimmung nach dem Luftverdrängungsverfahren einerseits, die Bestimmung der Gefrierpunkts- und Siedepunktveränderung von Lösungen andererseits in Betracht. Andere Verfahren (Molekulargewichtsbestimmung aus dem osmotischen Druck oder aus der Löslichkeitserniedrigung usw.) werden fast niemals angewendet.

Erster Abschnitt

Ermittlung des Molekulargewichtes auf chemischem Wege.

Das Verfahren besteht hier allgemein darin, Derivate der Substanz herzustellen, welche ein genau bestimmtes Atom oder Radikal besitzen, aus dessen Menge dann die Formel des Derivates und weiterhin der Stammsubstanz erschlossen wird. Ist man außerdem imstande, zu bestimmen, wie oft der betreffende Rest in das Molekül eingetreten ist, so kann man nicht nur die empirische, sondern auch die Molekularformel ergründen.

Am einfachsten lassen sich salzbildende Körper untersuchen.

Man titriert Säuren, bzw. Basen, oder man stellt ihre Silbersalze, bzw. Chloraurate oder Chloroplatinate dar.

Hat man so die empirische Formel gefunden, so trachtet man die Basizität der Substanz — etwa durch Darstellung saurer Ester

oder Salze usw. zu ermitteln. Die Bestimmung der Leitfähigkeit gibt hier wertvolle Anhaltspunkte.

Von anderen Substanzen wird man je nach ihrem Charakter Acyl-Alkyl-Derivate usw. darstellen und die entsprechenden Gruppenbestimmungen vornehmen.

Kohlenwasserstoffe substituiert man durch Halogene oder untersucht (bei aromatischen Verbindungen) ihre Pikrate (Methode von Kuster, siehe S. 574), an Doppelbindungen wird Chlorjod addiert usw.

Über die Bestimmung des Molekulargewichtes von hochmolekularen Alkoholen siehe Seite 450.

Ein schönes Beispiel davon, wie durch geschicktes Gruppieren der Beobachtungen auch bei komplizierten Verbindungen ausschließlich durch chemische Untersuchung die richtige Molekulargröße einer Substanz ermittelt werden kann, bilden die Untersuchungen von Heitzig¹⁾ über das Quercetin.

Im allgemeinen wird man sich immerhin in Fällen, wo die Analyse kein vollkommen eindeutiges Resultat gibt, der physikalischen Methoden zur Bestimmung von Molekulargrößen bedienen.

Zweiter Abschnitt

Bestimmung des Molekulargewichtes vermittle physikalischer Methoden.

Von den zahlreichen, hierfür theoretisch möglichen Methoden kommen für die Praxis des organischen Chemikers nur drei in Betracht:

- 1 Die Dampfdichtebestimmung,
- 2 Die Bestimmung der Siedepunktserhöhung,
- 3 Die Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung, welche die gelöste Substanz bei dem Lösungsmittel verursacht.

1 Molekulargewichtsbestimmung aus der Dampfdichte

Diese Methode ist nur bei (wenigstens unter vermindertem Drucke) unzersetzt vergasbaren Substanzen anwendbar.

Im chemischen Laboratorium wird die Dampfdichtebestimmung jetzt wohl nur mehr nach der Luft-Verdrängungsmethode Victor Meyers²⁾ — welche je nach Erfordernis verschiedenartig modifiziert wird — ausgeführt.

¹⁾ M. 9, 537 (1888) — M. 12, 172 (1891).

²⁾ B. 11, 1867, 2263 (1878) — Über die Methode von Blackman siehe Ch. News 96, 223 (1907) — B. 41, 768, 881, 1588, 2487 (1908).

A. Dampfdichtebestimmung bei Atmosphärendruck nach V Meyer.

Wird eine Substanz in einem mit Luft von erhöhter konstanter Temperatur gefüllten Gefaße sehr rasch verdampft, so wird ihr Dampf eine Luftmenge von gleichem Volumen verdrängen. Ist das Luftvolum 2–3 mal so groß als das Dampfvolum, so wird, sehr rasche Verdampfung vorausgesetzt, der durch Diffusion entstehende Fehler sehr klein sein. Auch der Umstand, daß das Volumen zweier chemisch nicht aufeinander wirkender Gase nicht immer gleich der Summe der Einzelvolumina ist, läßt nur Fehler von geringer Größe voraussehen.

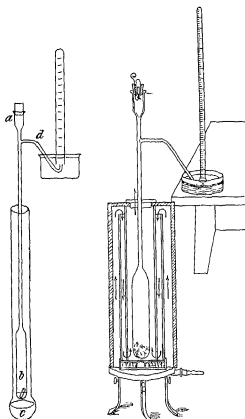


Fig. 147

Fig. 148

Bei einer Höhe von 200 mm, an dasselbe ist eine Glasröhre von 6 mm lichter Weite und 600 mm Länge angelotet, welche sich am Ende erweitert. In der Höhe von zirka 500 mm ist ein Gasentbindungsröhr d von 1 mm lichter Weite und 140 mm Länge angeschmolzen.

Arbeitet man bei Temperaturen unter 310°, so kann man ein glasernes Erhitzungsgefäß anwenden, für höhere Temperaturen bedient

Mißt man demnach das durch Verdrängung erhaltene Luftvolum bei bekanntem Drucke und bekannter Temperatur und ist die Menge der Substanz bekannt, so sind alle zur Berechnung der Dampfdichte dieser Substanz erforderlichen Größen gegeben.

Charakteristisch für dieses Verfahren ist es, daß bei demselben weder der Inhalt des Gefäßes, in dem die Verdampfung vorgenommen wird, noch die Versuchstemperatur in Betracht kommt.

Der Apparat (Fig. 147) besteht aus einem zylindrischen Glasgefäße von ca. 200 ccm Inhalt

man sich eines Erhitzungsgefäßes, das aus einer schmiedeeisernen Rohre hergestellt ist, die unten geschlossen ist, und einen Zylinder von 240 mm Höhe, 60 mm Durchmesser und 4 mm Wandstärke bildet. Um den Zylinder ist ein eiserner Ring gezogen, in welchem die drei den Zylinder tragenden schmiedeeisernen Füße befestigt sind. Weit bequemer ist noch das von Lothar Meyer angegebene Luftbad (Fig 148), welches bei Temperaturen von 100—500° zu arbeiten gestattet.

Zur Ausführung des Versuches wird zuerst das Glasgefäß b (Fig 147) auf eine genügend hohe Temperatur erhitzt.¹⁾ Als Erhitzungsflüssigkeiten dienen, falls man nicht das L Meyersche Luftbad benutzt, die folgenden

	Siedetemperatur		Siedetemperatur
Wasser	100°	Isoamylbenzoat	281°
Xylol	140°	Diphenylamin	302°
Anilin	183°	Schwefel	445°
Athylbenzoat	213°	Phosphorpentasulfid	520°
Thymol	230°	Zinnchlorur	606°

In Ermangelung einer passenden Heizflüssigkeit kann man auch ein Ölbad verwenden.²⁾

Für hohe Temperaturen kann man auch ein Bleibad benutzen. In diesem Falle muß man den Glaszylinder mit einem Schutzgeflecht aus starkem Eisendraht umgeben, um ihn vor der Berührung mit den eisernen Wänden zu bewahren, und ihn anrußen, um ein Ankleben des Bleis zu verhindern.

Auf den Boden des Glasgefäßes bringt man etwas ausgegluhten Asbest oder, für nicht zu hoch siedende Substanzen, die das Metall nicht angreifen, etwas Quecksilber,³⁾ die obere Öffnung des Glasapparates wird verschlossen.

Sobald die Temperatur konstant geworden ist, und also aus der unter Wasser befindlichen Mündung des Gasentbindungsrohres keine Luftblasen mehr entweichen,⁴⁾ setzt man das Meßrohr an seine Stelle und läßt die Substanz herabfallen.

Einige Formen der häufigst verwendeten Fallvorrichtungen zeigen die Figuren 149, 150, 151 und 152, von denen die in Fig 151 abgebildete⁵⁾ die meist angewandte ist. Der Mechanismus dieser Vorrichtungen ist aus den Zeichnungen ohne weiteres ersichtlich. Be-

¹⁾ Ob die Temperatur genügend hoch ist, erfährt man, wenn man eine kleine Probe der zu untersuchenden Substanz in einer dünnwandigen Glasröhre in das Bad taucht und sieht, ob dieselbe rasch kocht. Zugleich kann man hierbei beobachten, ob eine Zersetzung der Substanz stattfindet oder nicht.

²⁾ Eijkman, Rec 4, 38 (1885).

³⁾ M u J, 2. Aufl., 1, 1, 48 Anm. (1907) — Blackman, B 41, 768 (1908).

⁴⁾ Der Siedering der Heizflüssigkeit muß sich oberhalb der Verengung der Glasbirne befinden.

⁵⁾ Biltz u V Meyer, Z. phys. 2, 189 (1888).

sonders erwähnt sei nur noch die Vorrichtung von Patterson¹⁾ (Fig 152)

Der in dem erweiterten Teile E des Halses unten festsitzende Kork H ist bei F (nicht in der Mitte) durchbohrt. Oben ist F durch einen Gummistopfen verschlossen, der ein schrag gebohrtes

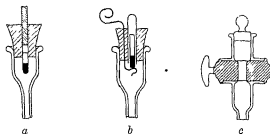


Fig 149

Loch hat, durch welches die Glasrohre BC eingeführt wird, die der Gummistopfen A verschließt. Ist aus dem Kolben alle Luft vertrieben, so wird A geöffnet, das mit der Substanz beschickte, gewogene Röhrchen G eingeführt und A sofort wieder verschlossen. Durch vor

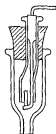


Fig 150

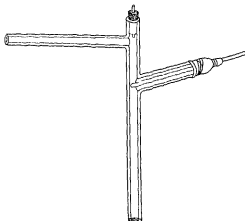


Fig 151

sichtiges Seitwärtsbiegen der Rohre BC läßt man nun G durch das Loch von H in den Kolben hinunterfallen.

Nach wenigen Sekunden beginnt die Verdampfung, und eine entsprechende Luftmenge tritt in die Meßrohre. Sobald keine Blasen mehr kommen (klopfen¹⁾) — was in ganz kurzer Zeit der Fall ist —,

¹⁾ Ch. News 97, 73 (1908)

entfernt man den Stopfen und bringt in üblicher Weise das Gasvolumen zur Ablesung

Die Substanz wird, wenn sie fest ist, entweder in Pastillen¹⁾ gepreßt oder zu kleinen Stäbchen geschmolzen. Letztere fertigt man folgendermaßen an²⁾

Man bringt die Substanz in einem Schälchen zum Schmelzen und saugt von der geschmolzenen Masse in einer ca 2 mm weiten und 6 cm langen Glasrohre so viel auf, daß dieselbe zu etwa $\frac{2}{3}$ damit gefüllt ist. In der kalten Glasrohre erstarrt die flüssige Masse meist rasch und haftet, wenn ganzlich fest geworden, nur noch an einigen Stellen des Glases. Bewegt man nun ein solches Röhrchen über einer kleinen Flamme mit der Vorsicht hin und her, daß die im Innern befindliche Substanz nur an den Stellen, wo sie das Glas berührt, eben zu schmelzen beginnt, so laßt sich mittels eines Drahtes ohne Schwierigkeit die ganze Masse in Form eines kleinen Stäbchens aus der Rohre herausschieben.

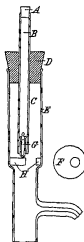


Fig. 152



Fig. 153

Flüssigkeiten werden in einem kleinen Eimerchen³⁾ abgewogen, das sie möglichst vollständig ausfüllen sollen und das für flüchtige Substanzen mit Stopfen versehen sein muß⁴⁾

Luftempfindliche Substanzen untersucht man in einem mit einem indifferenten Gase (Stickstoff) gefüllten Gefaße und gibt alsdann der Birne die in Fig. 153 reproduzierte Form

Die Berechnung der Resultate geschieht in folgender Weise

Berechnet S das Gewicht der Substanz,

P den Druck des Dampfes,

T die unbekannte Temperatur des Dampfes,

V das unbekannte wirkliche Dampfvolum bei T^0 ,

$$\text{so ist die Dichte } D = \frac{S \cdot 760 (1 + \alpha T)}{P \cdot V \cdot 0.001293}$$

¹⁾ Über eine geeignete Pastillenpresse Gernhardt, Z phys 15, 671 (1894) und Fritz Kohler, Hauptkatalog (D) 1905, S 52

²⁾ V Meyer und Demuth, B 28, 313, Ann (1890)

³⁾ Z phys 6, 9, Ann (1890)

⁴⁾ Über einen Kunstgriff, welcher das Öffnen dieser Eimerchen innerhalb des Apparates gestattet, siehe „Methode von Bleier und Kohn“ S 334

Der Druck P setzt sich zusammen aus dem bestimmten Luftdrucke B und dem Drucke der Wasseisaule welche sich zwischen der Mundung des Gasentbindungsrohres und dem Niveau der Flüssigkeit befindet, und welche mit s bezeichnet werden soll, daher ist

$$P = B + \frac{s}{13\,596}$$

V ist aber dem über Wasser gemessenen Luftvolum v gleich, wenn dieses auf T° und den Druck $B + \frac{s}{13\,596}$ gebracht ware, d h

$$V = \frac{v (B - w) (1 + \alpha T)}{\left(B + \frac{s}{13\,596}\right) (1 + \alpha t)},$$

wenn t die Temperatur der gemessenen Luft und w die Tension des Wasserdampfes bei dieser Temperatur bedeutet

Setzt man die Werte von V und P in die Gleichung 1 ein, so wird

$$D = \frac{S\,760 (1 + \alpha T) \left(B + \frac{s}{13\,596}\right) (1 + \alpha t)}{v (B - w) (1 + \alpha T) \left(B + \frac{s}{13\,596}\right) 0\,001\,293}$$

und daher

$$D = \frac{S\,760 (1 + \alpha t)}{v (B - w) 0\,001\,293}$$

oder wenn man die Konstanten zusammenzieht

$$D = \frac{S (1 + \alpha t) 587\,780}{(B - w) v}$$

Im nachfolgenden ist eine Tabelle mitgeteilt,¹⁾ welche die Werte für

$$\frac{(1 + \alpha t) 587\,780}{B - w}$$

für t = 10° bis 25° und B = 730 bis 760 mm enthält

Man findet mittels derselben die Dampfdichte, indem man die dem Barometerstande und der Temperatur entsprechende Zahl mit dem Gewichte der Substanz multipliziert und durch die Anzahl Kubikzentimeter des verdrängten Luftvolumens dividiert

Die rechts stehenden Ziffern geben die entsprechenden Logarithmen an, als Charakteristik ist immer die Ziffer 2 einzusetzen

¹⁾ Dieselbe ist ein Auszug der von G G Pond (Amherst, Mass U S A 1886) herausgegebenen „Tables for calculating vapor density determinations by the Victor Meyer Method“

Tabelle zur Berechnung von Dampfdichten nach der Methode Viktor Meyers

	731 mm	732 mm	733 mm	734 mm	735 mm	736 mm	737 mm	738 mm	739 mm	740 mm
10° C	92713 845 5	93653 844 4	93593 843 2	92533 842 0	92473 840 9	92413 839 7	92353 838 6	92293 837 4	92234 836 3	92174 835 1
11°	92914 849 5	92854 848 3	92794 847 1	92734 845 9	92674 844 8	92614 843 6	92554 842 4	92494 841 3	92434 840 1	92375 839 0
12°	93115 853 4	93055 852 2	92995 851 0	92934 849 9	92874 848 7	92814 847 5	92754 846 3	92695 845 2	92635 844 0	92575 842 9
13°	93316 857 3	93255 856 2	93195 855 0	93135 853 8	93074 852 6	93014 851 4	92954 850 2	92894 849 1	92835 847 9	92775 846 7
14°	93522 861 4	93461 860 2	93401 859 0	93340 857 8	93280 856 6	93220 855 5	93160 854 3	93100 853 1	93040 851 9	92980 850 7
15°	93727 865 5	93666 864 3	93605 863 1	93546 861 9	93485 860 7	93425 859 5	93365 858 3	93305 857 1	93245 855 9	93185 854 8
16°	93928 869 5	93867 868 3	93807 867 1	93746 865 9	93686 864 7	93626 863 5	93565 862 3	93505 861 1	93445 860 9	93381 858 8
17°	94149 874 0	94088 872 7	94027 871 5	93967 870 3	93906 869 1	93846 879 9	93786 866 7	93725 865 5	93665 864 3	93605 863 1
18°	94359 878 2	94298 877 0	94237 875 7	94177 874 5	94116 873 3	94056 872 1	93995 870 9	93935 869 7	93875 868 5	93815 867 3
19°	94575 882 6	94514 881 3	94453 880 1	94392 878 9	94332 877 6	94271 876 4	94211 875 2	94150 874 0	94096 872 9	94034 871 7
20°	94796 887 1	94735 885 8	94675 884 6	94614 883 4	94553 882 1	94492 880 9	94432 879 7	94371 878 4	94311 877 2	94250 876 0
21°	95018 891 6	94957 890 4	94896 889 1	94835 887 9	94774 886 6	94713 885 4	94652 884 1	94592 882 9	94537 881 8	94477 880 6
22°	95245 896 3	95183 895 0	95122 893 8	95061 892 5	95000 891 3	94939 890 0	94878 888 8	94818 887 5	94757 886 3	94694 885 1
23°	95477 901 1	95416 899 8	95355 898 6	95294 897 3	95232 896 0	95171 894 8	95110 893 5	95050 892 3	94989 891 0	94928 889 8
24°	95710 905 9	95648 904 7	95587 903 4	95526 902 1	95464 900 8	95403 899 6	95342 898 3	95286 897 0	95220 895 8	95160 894 5
25°	95948 910 9	95886 909 6	95825 908 3	95763 907 1	95702 905 8	95641 904 5	95580 903 2	95519 902 0	95458 900 7	95397 899 4

Tabelle zur Berechnung von Dampfdrücken nach der Methode Viktor Meyers

	741 mm	742 mm	743 mm	744 mm	745 mm	746 mm	747 mm	748 mm	749 mm	750 mm
10° C	92115 834 0	92055 832 8	91996 831 7	91937 830 6	91888 829 6	91818 828 3	91759 827 2	91701 826 0	91642 824 9	91583 823 8
11°	92315 837 8	92266 836 7	92216 835 5	92137 834 4	92078 833 3	92019 832 1	91960 831 0	91901 830 0	91842 828 7	91783 827 6
12°	92515 841 7	92456 840 5	92396 839 4	92337 838 2	92284 837 2	92219 836 0	92159 834 8	92100 833 7	92041 832 6	91983 831 4
13°	92715 845 6	92656 844 4	92596 843 3	92537 842 1	92477 841 0	92419 839 8	92359 838 7	92300 837 5	92241 836 4	92182 835 3
14°	92920 849 6	92861 848 4	92801 847 2	92742 846 1	92682 844 9	92623 843 8	92564 842 6	92504 841 5	92445 840 3	92386 839 4
15°	93125 853 9	93065 852 4	93006 851 2	92946 850 1	92887 848 9	92827 847 8	92768 846 6	92709 845 4	92649 844 3	92596 843 1
16°	93331 857 7	93271 856 5	93212 855 3	93152 854 1	93092 853 0	93033 851 8	92973 850 6	92914 849 5	92855 848 3	92796 847 1
17°	93545 861 9	93485 860 7	93425 859 3	93366 858 3	93306 857 2	93246 856 0	93187 854 8	93127 853 6	93068 851 5	93009 851 2
18°	93754 866 1	93694 864 9	93635 863 7	93575 862 5	93515 861 3	93455 860 1	93396 858 9	93336 857 8	93283 856 7	93223 855 5
19°	93975 870 5	93915 869 3	93855 868 1	93795 866 9	93736 865 7	93676 864 5	93616 863 2	93557 862 1	93497 860 9	93438 859 8
20°	94190 874 8	94130 873 6	94070 872 4	94010 871 2	93950 869 6	93890 868 8	93830 867 6	93770 866 4	93711 865 2	93651 864 0
21°	94416 879 4	94356 878 1	94296 876 9	94236 875 7	94176 874 5	94116 873 3	94056 872 1	93996 870 9	93936 869 7	93877 868 5
22°	94636 883 8	94576 882 6	94515 881 4	94461 880 3	94401 879 0	94341 877 8	94281 876 6	94221 875 4	94161 874 0	94101 873 0
23°	94868 888 5	94807 887 3	94747 886 1	94686 884 8	94626 883 6	94566 882 4	94506 881 2	94446 879 9	94386 878 7	94326 877 5
24°	95099 893 3	95038 892 0	94978 890 8	94917 889 6	94857 888 3	94797 887 1	94736 885 9	94676 884 6	94616 883 5	94552 882 3
25°	95336 898 2	95275 896 9	95208 895 5	95148 894 3	95087 893 0	95027 891 9	94973 890 7	94912 889 5	94858 888 3	94796 887 0

	751 mm	752 mm	753 mm	754 mm	755 mm	756 mm	757 mm	758 mm	759 mm	760 mm
10° C	91624 822 7	91466 821 6	91407 820 5	91355 819 5	91296 818 4	91228 817 3	91180 816 2	91121 815 1	91063 814 0	91005 812 9
11°	91724 826 5	91606 825 4	91607 824 3	91548 823 2	91490 822 1	91432 821 0	91373 819 9	91315 818 8	91257 817 7	91190 816 6
12°	91924 830 3	91865 829 2	91806 828 1	91748 826 0	91689 825 8	91631 824 7	91573 823 6	91514 822 5	91456 821 4	91398 820 3
13°	92123 834 1	92064 833 0	92005 831 9	91947 830 7	91888 829 6	91830 828 5	91771 827 4	91713 826 3	91655 825 2	91597 824 1
14°	92327 838 1	92268 836 9	92210 835 8	92151 834 7	92092 833 5	92034 832 4	91975 831 3	91917 830 2	91859 829 1	91800 827 9
15°	92525 841 9	92466 840 7	92408 839 6	92355 838 5	92296 837 5	92237 836 3	92179 835 2	92120 834 1	92062 833 0	92004 831 8
16°	92737 846 0	92678 844 8	92619 843 7	92561 842 6	92501 841 4	92442 840 3	92384 839 1	92325 838 0	92267 836 9	92208 835 8
17°	92950 850 2	92891 849 0	92832 847 8	92774 846 6	92714 845 5	92655 844 4	92596 843 3	92538 842 1	92479 841 0	92422 839 9
18°	93164 854 4	93105 853 2	93046 852 0	92987 850 9	92928 849 7	92863 848 5	92804 847 3	92746 846 2	92687 845 0	92629 843 9
19°	93378 858 0	93318 857 7	93260 856 2	93201 855 1	93142 853 9	93083 852 8	93024 851 6	92965 850 5	92906 849 3	92848 848 2
20°	93592 862 8	93533 861 6	93473 860 5	93420 859 4	93361 858 2	93302 857 1	93243 855 9	93184 854 8	93125 853 6	93066 852 4
21°	93817 867 3	93758 866 4	93699 865 0	93639 863 0	93580 862 6	93520 861 4	93461 860 2	93402 859 1	93344 857 9	93284 856 7
22°	94042 871 8	93982 870 6	93923 869 4	93863 868 2	93804 867 0	93745 865 9	93686 864 7	93626 863 5	93567 862 3	93509 861 2
23°	94266 876 3	94207 875 1	94147 873 9	94093 872 8	94037 871 6	93975 870 5	93915 869 3	93856 868 1	93799 866 9	93738 865 7
24°	94502 881 1	94442 879 9	94383 878 7	94323 877 5	94264 876 3	94204 875 1	94145 873 9	94085 872 7	94026 871 5	93967 870 3
25°	94738 885 9	94678 884 7	94618 883 5	94558 882 2	94499 881 0	94439 879 8	94380 878 6	94314 877 3	94255 876 1	94196 874 9

B. Dampfdruckbestimmung unter vermindertem Drucke.¹⁾

Von den zahlreichen Methoden, die angegeben wurden, um die Dampfdrucke von Substanzen, die sich unter Atmosphärendruck bei ihrem Siedepunkte zersetzen oder unbequem hoch siedend, zu bestimmen, ist das

Verfahren von Bleier und Kohn²⁾

weit aus das einfachste, bequemste und von allgemeinsten Anwendbarkeit

Beschreibung des Apparates (Fig 154)

Die in dem Heizmantel befindliche Birne A besitzt eine Länge von 28–30 cm und einen unteren Durchmesser von 4½ mm, so daß der Heizraum ca 390 ccm faßt. Der Stiel hat eine innere Weite von 5–6 mm und ist 32 cm lang. An ihn ist mittels der Kautschukverbindung k die Biltzsche Fallvorrichtung angesetzt. Oben ist das Rohr durch einen eingeschliffenen Stopfen verschließbar. Das horizontale Ableitungsrohr ist capillar und trägt in einer Entfernung von 14 cm eine vertikale Abzweigung, in die der Dreiweghahn a eingelassen ist. Durch dieses Hahnrohr kann der Apparat evakuiert oder mit irgend einem Gas gefüllt werden. An das horizontale Rohr schließt mittels dichter Kautschukverbindung der Ansatz m des Differentialmanometers B, während der Ansatz n desselben mit dem Vakuumreservoir C verbunden ist. Dieses besteht aus einer ca 1200 ccm fassenden dickwandigen Flasche, in deren Hals ein Oberteil dicht eingekleben ist, der, dreifach gegabelt, ein kleines Manometer und zwei Hahnrohransätze trägt.

Das Differentialmanometer ist folgendermaßen konstruiert.

Die beiden Schenkel einer zweimal U-förmig gebogenen Glasröhre von 5 mm lichter Weite kommunizieren nicht nur unten, sondern auch oben miteinander, solange diese letztere Kommunikation nicht durch einen Hahn unterbrochen wird. Der untere Teil des Manometers ist bis zur Mitte, dort wo sich beiderseits der 0-Punkt der aufgesetzten Millimeterteilung befindet, mit der Manometerflüssigkeit (Paraffinöl) gefüllt. Die Teilung reicht auf der rechten Seite

¹⁾ Meunier, C r 98, 1268 (1884) — La Coste, B 18 2122 (1885) — Dyson, Ch News 55, 87 (1887) — Bottu Macnair, B 20, 816 (1887) — Maifatti u Schoop, Z phys 1, 159 (1887) — Schall, B 20, 1435, 1759, 1827, 2127 (1887), 21, 100 (1888), 22, 140 (1889), 23, 919, 1701 (1890) — J pr (2), 45, 134 (1892), 50, 88 (1894), 62, 536 (1900) — Richards, Ch News 59, 39, 87 (1889) — Eykman, B 22, 2764 (1889) — Bleier, Neue gasom Methoden 8 293 — Demuth u V Meyer, B 23, 311 (1890) — Klausse und V Meyer, Z phys 6, 5 (1890) — Lunge und Neuberg, B 24, 729 (1891) — Traube, Phys chem Methoden — Bodlander, B 27, 2267 (1894) — H Erdmann, Z anorg 32, 425 (1902)

²⁾ M 20, 505, 909 (1899), 21, 599 (1900)

20 cm weit nach abwärts, auf der linken 20 cm weit nach aufwärts. Das Manometer kann demnach zur Messung eines von rechts her wirkenden Überdruckes bis zum Ausmaße von 400 mm Paraffinöl (= ca. 24 mm Hg) verwendet werden. Der rechte Schenkel des Manometers ist dicht oberhalb des Nullpunktes der Teilung bis nahe zum Glashahn *b* verengt. Auch der horizontale Rohransatz *m* ist nahezu capillar, nicht so der zweite Ansatz *n*.

Wenn das Manometer mit Hilfe der beiden Rohransätze *m* und *n* bei geschlossenem Hahne zwischen zwei abgeschlossene Drucksysteme eingeschaltet ist, so wird sich die geringste Druckdifferenz — die von rechts positiv sein muß — zu beiden Seiten der Flüssigkeitssäule durch eine Verschiebung derselben kundgeben, und der an der Skala abzulesende Niveauunterschied (gleich der Summe der Ablesungen an beiden Schenkeln) gibt das Maß für diese Druckungleichheit.

Bei geöffnetem Hahne *b* hingegen tritt keine Verschiebung der Flüssigkeit ein, da der Druckausgleich nun durch die zweite Kommunikation oberhalb der beiden Flüssigkeitsniveaus stattfindet, dementsprechend wird das durch Schließen des Hahnes in Funktion getretene Manometer durch Öffnen desselben wieder ausgeschaltet. Damit der Druckausgleich durch den geöffneten Hahn in jedem Falle genügend rasch erfolge, darf dessen Bohrung nicht capillar sein, und auch die verengten Stellen des Manometers sollen nicht weniger als 2 mm weit sein.

Um ein Austreten der Manometerflüssigkeit aus den Schenkeln zu vermeiden, darf man das Manometer weder einem zu hohen Überdrucke noch aber einem Mindeindrucke auf der rechten Seite aussetzen. Auch mache man es sich zur Regel, den Hahn stets geöffnet zu lassen und nur direkt für die Differentialbestimmung zu schließen.

Die Hähne am Vakuumreservoir sind schief gebohrt. Ferner besitzt der dem Differentialmanometer zugewandte Hahn *c* einen feinen vertikalen Schlitz im Schlüssel, der gestattet, bei gewisser Stellung

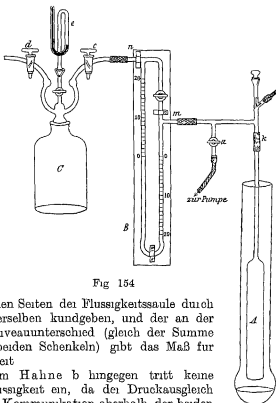


Fig. 154

des Hahnes (der in der Zeichnung angedeuteten) langsam Luft in den Apparat einzulassen, ohne daß das Vakuum des Reservoirs verloren geht. Der Apparat soll so gut schließen, daß, wenn er auf 2 mm ausgepumpt war, im Laufe von 48 Stunden keine am Manometer sichtbare Druckzunahme erfolgt.

Ausführung der Bestimmung

Die Substanz wird in den Warteraum gebracht (wie in der Figur ersichtlich), die Bütte angeheizt und nun der Apparat bei ausgeschaltetem Manometer vom Hahne a aus bis zum gewünschten Minderdrucke (2—3 mm) mittels einer Quecksilberpumpe evakuiert. Ist in dem Vakuumreservoir von vorhergehenden Bestimmungen noch gutes Vakuum vorhanden, so wird die Flasche durch den Hahn c erst dann mit dem Apparat verbunden, bis auch in ihm die gleiche Druckverminderung erreicht ist.

Das nach Belieben weiter evakuierte System wird nun durch Sperrung von a (resp. auch von d) vom Außenraume abgeschlossen. Jetzt wird durch Drehung des Hahnes das Manometer, dessen Flüssigkeit bis jetzt natürlich im Gleichgewichte gestanden ist, eingeschaltet. Durch minutenlange Beobachtung des Niveaus, das unbewegt bleiben muß, kann wieder genau Temperaturkonstanz und vollkommene Dichtigkeit konstatiert werden. Ist dem so, so wird die Substanz in den Heizraum fallen gelassen. Das Verdampfen derselben bewirkt sofort eine Verschiebung des Flüssigkeitsstandes im Manometer, die beobachtet wird. Sobald Konstanz eingetreten ist (1—4 Minuten) liest man ab und hat die zur Berechnung notwendige Größe p. Hiermit ist die Bestimmung beendet. Das Manometer wird ausgeschaltet und während des Erkaltes durch die Röhre von c langsam Luft in den Apparat eingelassen.

Zum Einbringen der Substanz in den Verdampfungsraum bedient man sich für Körper, die bei dem zu verwendenden Drucke über 100° siedend, kurze, offene Gefäßchen. Für niedriger siedende Verbindungen werden Glasfläschchen mit eingeriebenem Glasstopfel verwendet. Die Schwierigkeit, dieselben innerhalb des Wartraumes noch geschlossen zu halten, während sie in den Verdampfungsraum offen gelangen sollen, wird dadurch überwunden, daß der Glasstopfel mit einem runden Kopfe versehen wird, welcher um eine Spinneder ist als der Leib des Fläschchens. Durch vorsichtiges Zurückziehen des Glasstabes der Fallvorrichtung gelingt es nun leicht, den Kopf zurückzuhalten, während das Fläschchen geöffnet in den Verdampfungsraum hinabfällt, worauf man dann den Stopfel nachfolgen lassen kann.

Berechnung des Molekulargewichtes

Dieselbe erfolgt nach der Gleichung

$$M = k \frac{q}{p},$$

wobei q das Gewicht der eingebrachten Substanz,
 p die durch das Vergasen derselben erfolgte Druckerhöhung und
 k die „Konstante“ des Apparates für die Versuchstemperatur
 bedeutet

Dieselbe repräsentiert die Druckveränderung, die das Milligramm-Molekulargewicht einer beliebigen Substanz, bei bestimmter Temperatur, vergast hervorbringt

Die Konstanten

Die Konstante (als Druck) ist bei demselben Apparate, der daher stets das gleiche Volumen hat, nur eine Funktion des Siedepunktes der Heizflüssigkeit, der Apparat hat also eine „Wasserkonstante“, „Amylbenzoatkonstante“ usw

Die einmal ermittelten Konstanten haben daher für alle gleich dimensionierten Apparate Geltung, wobei bemerkt sei, daß Differenzen von 3 ccm im Volumen, Fehler, die einem geübten Glasblaser nicht unterlaufen, die Resultate der Molekulargewichtsbestimmungen erst um ein Prozent alterieren wurden ¹⁾

Es genügt daher die von Bleier und Kohn ermittelten Konstanten anzuführen, und betreffs ihrer Bestimmungsmethoden auf die Literatur²⁾ zu verweisen

Tabelle der Konstanten für einen Apparat von 393 ccm
 Inhalt

	Siedepunkt	Konstante
Benzol	80°	826
Wasser	100°	870
Toluol	110°	905
Xylol	140°	973
Cymol	175°	1050
Anilin	183°	1060
Athylbenzoat	212°	1133
Naphthalin	218°	1144
Thymol	230°	1177
Amylbenzoat	262°	1232
Diphenylamin	310°	1316
Quecksilber	360°	1447
Schwefel	448°	1634

Will man eine Molekulargewichtsbestimmung bei einer anderen Temperatur ausführen, so findet man die entsprechende Konstante C_t für die Temperatur T , aus der zu nächstliegenden Temperatur T_1 gehöri gen Konstante C_1 nach der Gleichung

¹⁾ Der Glasblaser P Haack, Wien IX, Mariannengasse, liefert den Apparat unter Garantie des Volumens

²⁾ M 20, 518 (1899)

$$C_x = \frac{C_1 T_x}{T_1}$$

Ist der Apparat um geringe Volumendifferenzen von 393 ccm Inhalt verschieden, so kann man zu den ersten Molekulargewichtsbestimmungen die obigen Konstanten benutzen und dieselben dann auf Grund der eigenen Bestimmungen korrigieren, da ja jede Molekulargewichtsbestimmung gleichzeitig eine empirische Bestimmung der Konstante vorstellt

Man habe z B unter Benutzung einer der obigen Konstanten c für eine Substanz, deren Molekulargewicht nach der Analyse nur ein Multiplum von 60 sein kann, den Wert 117 gefunden. Danach kann das Molekulargewicht der Substanz nur 120 sein. Mit Benutzung dieses theoretischen Molekulargewichtes berechnet man aus den Zahlen der Bestimmung auf Grund der Proportion

$$q : p = m : c$$

die Konstante und erhält so den korrigierten Wert c_1^{-1} für dieselbe. Aus dieser korrigierten Konstante für die eine Temperatur können dann die Konstanten c_2^{-1} , c_3^{-1} für die anderen Temperaturen entweder mittels der Temperaturen

$$c_1^{-1} : c_2^{-1} = T_1 : T_2 \text{ usw.}$$

oder mittels der Bleier-Kohnschen Konstanten nach den Proportionen

$$c_1^{-1} : c_2^{-1} = c_2 : c_1 = c_3 : c_2 \text{ usw.}$$

abgeleitet werden.

Weitere Apparate siehe auch Lumsden, Soc 83, 342 (1903) — Haupt, Z phys 48, 713 (1904)

2 Molekulargewichtsbestimmung aus der Gefrierpunktsenkung.

Nach Raoult zeigen aquimolekulare Lösungen des gleichen Lösungsmittels gleiche Gefrierpunktsenkung.

Die Gefrierpunktsenkung, welche 100 g Lösungsmittel durch Eintragen eines Gramm-Molekulargewichtes einer beliebigen Substanz erfahren, wird als Molekulardepression oder als Gefrierkonstante bezeichnet.

Über die Berechnung des Molekulargewichtes vermittlest der durch die kryoskopische Methode erhaltenen Daten siehe weiter unten.

Von den zahlreichen zu den kryoskopischen Bestimmungen vorgeschlagenen Verfahren seien als die meist geübten diejenigen von Beckmann, Baumann und Fromm, sowie Eijkman ausführlicher besprochen.

A. Verfahren von Beckmann ¹⁾

Diese, die genaueste, meist verbreitete und allgemein angewandte Methode sei vor allem dargelegt

Der von Beckmann angegebene Apparat wird durch Fig 155 veranschaulicht. In dem oberen etwas erweiterten Ende des Gefrierrohres A ist mittels eines weichen Gummistopsels

1 das Zentigrad-Thermometer D, ²⁾

2 der vertikale Teil des Trockennohres F

befestigt

Der durch letzteres hindurch ziemlich anschließend geführte Rührer E läßt sich ohne merkliche Reibung auf und nieder bewegen und besteht aus einem dicken Platindrahte, oder, der geringeren Kostspieligkeit halber, aus einem Glasstabe, an dessen unterem Ende mittels des bekannten roten Einschmelzglas ein starker Platinring befestigt ist. Als Handhabe streift man über das obere Ende ein Kniestück von Gummischlauch

Um bei einer längeren Unterbrechung des Versuches den Apparat verschließen zu können, braucht man nur den Gummischlauch über das obere Ende des Rohres F zu schieben.

Das Einwiegen oder Einpipettieren des Lösungsmittels in das Gefrierrohr kann sowohl vor wie nach dem Anbringen der obigen Vorrichtungen geschehen, im letzteren Fall durch den Tubus, welcher

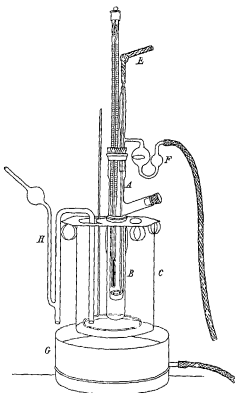


Fig 155

¹⁾ Z phys 2, 638 (1888), 7, 323 (1891), 15, 656 (1894), 21, 239 (1896), 22, 617 (1897), 44, 173 (1903) — Biltz, Praxis der Molekulargewichtsbestimmung, Berlin 1898 — Fuchs, Anleitung zur Molekulargewichtsbestimmung nach der Beckmannschen Methode, Leipzig 1895, Engelmann — F W Kuster, Z phys 8, 577 (1891) — Holloman, Organ Chemie, 5 Aufl 1907, S 10 — Beckmann, Arch 245, 213 (1907)

²⁾ Über das Beckmannthermometer siehe Z phys 51, 329 (1905) und Ostwald-Luther, Phys Chem Messungen 2 Aufl, 1902, S 290

je nach dem Lösungsmittel mit Kork, Kautschuk oder Glas zu verschließen ist. Falls der Rührer sich schwer bewegt und mit dem Thermometer nicht parallel läuft, wird das Vertikalrohr von F mit einer Schnur oder einem Gummiband an das Thermometer herangezogen oder durch Zwischenschieben eines Korkstückchens in die richtige Lage gebracht.

An den Metalldeckel des Kühlgefäßes sind vier schwache Federn zum Niederhalten des Luftmantels B nach Entfernung des Gefriergefäßes und vier Metallringe festgemietet, um dessen Abnehmen und Wiederaufsetzen zu erleichtern. Mit größter Bequemlichkeit lassen sich so die Hauptteile des Apparates aus der Kühlflüssigkeit entfernen und auf jeden Dreifuß oder Stativring stellen. Durch den größeren seitlichen Ausschnitt im Deckel kann man Eis und Wasser nachfüllen, die kleinste seitliche Öffnung dient besonders zum Einsetzen eines Thermometers oder des weiter unten erwähnten Impfstiftes. An dem mittleren, den Luftmantel aufnehmenden Ausschnitt sind die Kanten abgerundet, um ein Abspringen des Glasrandes zu vermeiden, denselben Schutz gewährt dem Luftmantel das Überstreifen eines Gummiringes. Ein Hebel H ist zum Ablassen der Kühlflüssigkeit bestimmt, der Untersatz G zur Aufnahme des Überflusses derselben. Bei Anwendung niedriger Temperaturen wird das Kühlgefäß C zweckmäßig mit einem schlechten Wärmeleiter, z. B. Filz, umgeben.

Für wässrige Flüssigkeiten genügt als Gefriergefäß vielfach ein gewöhnliches, nicht tubuliertes, starkwandiges Probierrohr.

Vor dem Eintragen von Substanz in das Gefrierrohr durch den seitlichen Stutzen dreht man vermittels des oberen Stopfels den Rührer so weit seitwärts, daß der Zugang zum Rohre frei wird.

Um aus dem Stutzen etwa anhaftende Substanz in Lösung zu bringen, füllt man denselben durch Neigen des Gefrierrohres mit Lösungsmittel. Substanzteilehen, welche sich am Rührer und Thermometer angesetzt haben sollten, werden beim Wiederaufrichten des Rohres durch die aus dem Stutzen tretende Flüssigkeit fortgeschwemmt. Unbequem einzuführende Pulver preßt man zu Pastillen. Diese kommen auch zur Verwendung, wenn die Versuche mit sehr wenig Lösungsmittel auszuführen sind. Bei Benutzung eines Thermometers mit kurzem Gefaße

genügen alsdann zur Ermittlung von Molekulargewichten etwa 5 ccm Lösungsmittel und einige Zentigramme Substanz.

Das Einimpfen von Krystallen zum Einleiten des Erstarrens läßt sich, wie später mitgeteilt, in den meisten Fällen umgehen, es wird nur notwendig, wenn die Lösung so viel Substanz enthält, daß bei der Unterkühlung eine Abscheidung derselben stattfinden würde. Das Einimpfen ist indessen so bequem ausführbar, daß man es in allen Fällen anwenden wird, wo sich eine unbequeme Verzege-

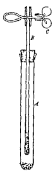


Fig. 166. Einimpfung der Krystallisation bemerkbar macht

Etwas abweichend von dem Vorschlage Klobukows, welcher das Gefrieren vermittels einer dünnwandigen Capillare einleitet, worin ein Tropfen des betreffenden Lösungsmittels gefroren ist, verfährt Beckmann in der folgenden Weise. In das Rohr A (Fig 156) bringt man eine kleine Menge Lösungsmittel, saugt dieselbe in das zu Boden gesenkte Rohr B fast völlig auf, erhält die Flüssigkeit durch Schließen des Quetschhahnes C schwebend und läßt nun freiwillig oder nach dem Einsetzen von A in die Kühlflüssigkeit erstarren. Wird die Rohre B, nachdem sie etwas emporgezogen und mit dem Stopfen aus ihrem Luftmantel entfernt ist, von unten nach oben so weit erwärmt, daß der angefrorene Substanzzylinder sich löst, so kann man denselben, während der Quetschhahn vorübergehend geöffnet wird, leicht etwas aus der Rohre herauschieben. Zur Aufbewahrung wird das Ganze in den Luftmantel A zurückgebracht, welcher beständig in das Kühlwasser zu stellen ist, wenn der Schmelzpunkt des „Impfstiftes“ unterhalb der Lufttemperatur liegt.

Beim Versuche führt man, sobald der Erstarrungspunkt erreicht ist, den Impfstift durch den Tubus des Gefrierrohres ein und berührt damit den Rührer am unteren Ende, während dieser mit der linken Hand in die Höhe gezogen wird. Da der Impfstift kompakt ist und unter den Gefrierpunkt abgekühlt bleibt, läßt er sich auch bei niedrig schmelzenden Substanzen, wie Wassereis, bequem handhaben.

Von großer Wichtigkeit ist, namentlich bei der Benutzung von Eisessig und Phenol als Lösungsmittel, die Abhaltung von Luftfeuchtigkeit.

Auwers¹⁾ hat deshalb eine Verbindung von Kork und Rührer durch eine Kautschukmembran in Vorschlag gebracht, nach Beck-

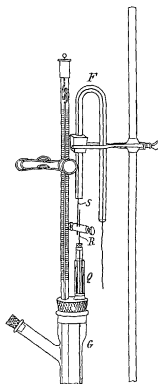


Fig 157



Fig 158

¹⁾ B 21, 536, 701 (1888)

mann¹⁾ ist indessen Gummi für Wasserdampf nicht undurchlässig

Die von Beckmann a. a. O. beschriebene Schutzvorrichtung F (Fig 155) wird derart benutzt, daß man in das Kugelrohr so viel konzentrierte Schwefelsäure bringt, daß diese das Verbindungsstück der Kugeln füllt, und einen so lebhaften Strom trockener Luft hindurchschickt, daß die Blasen eben nicht mehr zu zählen sind

In einer späteren Publikation²⁾ empfiehlt Beckmann ein sehr bequemes, unter Quecksilberverschluß luftdicht gehendes Ruhrwerk (Fig 157, 158)

Den Beckmannschen Ruhrer kann man sich leicht selbst aus drei Glasrohren von verschiedenen Weite darstellen. Zum Verschlusse dienen Korkke, die mit Kollodium überzogen und wieder völlig getrocknet sind. An der



Fig 159

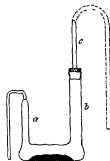


Fig 160

Stelle, wo der Platinruhrer den oberen Kork passiert, läßt man eventuell etwas Siegelack auffließen. Zur Verbindung des Ruhrers R mit der Zugschnur S kann jede beliebige Klemmschraube Verwendung finden, welche schwer genug ist, um ein Niederfallen des Platinruhrs zu bewirken. Zum Einfüllen bzw. Entfernen des Quecksilbers dient zweckmäßig die in Fig 160 abgebildete Pipette, welche man leicht aus einer sog. Liebig'schen Ente durch Ausziehen des Röhrchens bei a erhält.

Auf das Rohr b wird die Ausflußspitze c befestigt. Zum Überfüllen in das Gefäß Q läßt man das Quecksilber aus c ausfließen. Soll das Quecksilber aus Q entfernt werden, so taucht man die Capillare a hinein und saugt vermittels eines in der Figur punktiert gezeichneten Gummischlauches bei c. Die Pipette dient auch zur ständigen Aufbewahrung der benötigten Quecksilbermenge.

Feuchtigkeit oder flüchtige Substanzen, welche vielleicht von früheren Versuchen her dem Quecksilber anhaften und leicht zu Fehlern führen, können in der Pipette durch Überleiten trockener Luft und eventuelles Erwärmen leicht entfernt werden.

Beim Arbeiten hat man darauf zu achten, daß die Stopfse besonders in den Bohrungen gut schließen und daß durch richtiges Einstellen von F (Fig 157) ein Herausziehen des Ruhrers aus dem Quecksilber ausgeschlossen ist.

¹⁾ Z phys 2, 642 (1888) — Im allgemeinen genügt aber die Anordnung von Auwers

²⁾ Z phys 22, 617 (1897)

Einen ähnlichen Rührer (Fig 159) hat gleichzeitig Kaiser¹⁾ beschrieben

Auf dem Boden der Rohre a ist die Rohre b eingeschmolzen, durch letztere wird der Platinrührer p geführt, welcher in der Rohre c luftdicht eingeschmolzen ist. Der durch die Rohren a und b gebildete Zwischenraum wird etwas über die Hälfte mit Quecksilber angefüllt, wodurch die Rohre c, die über der Rohre b gleitet, luftdicht verschlossen wird. Die Länge des Rohrensatzes beträgt ca 10 cm, der Durchmesser der äußersten Rohre ca 1 cm. Mit Hilfe einer Kautschukhülse kann man leicht Rohre a und c verschließen, so daß man das Rührwerk auf den Arbeitstisch legen kann, ohne Gefahr zu laufen, daß Quecksilber verschüttet wird.

Verwendet man luftempfindliche Lösungsmittel, so steckt man einen indifferenten Gasstrom (Kohlendioxyd) durch den Apparat²⁾

Elektromagnetisches Rührwerk von Beckmann³⁾

Den sichersten Abschluß von Luftfeuchtigkeit erzielt man, wenn man den Rührer bei geschlossenem Gefrierpunktsapparate vermittelst eines Elektromagneten in Bewegung erhält. Der hierzu von Beckmann angewandte Apparat besteht (Fig 161) aus

- A dem eigentlichen Gefrierpunktsapparate (links),
- B der Stromquelle, welche, in der Figur eine Galcheische Thermosäule, zum Teile abgebildet ist (rechts),
- C dem Stromunterbrecher, für welchen ein Metronom hergerichtet werden kann (Mitte)

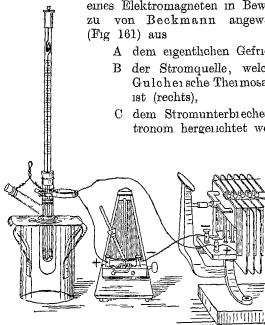


Fig 161

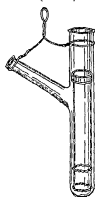


Fig 162

¹⁾ Z phys 22, 618 (1897)

²⁾ Kuster, Z phys 8, 579 (1891) — Helff, Z phys 12, 217 (1893)

³⁾ Z phys 21, 240 (1896), 44, 161 (1904)

A Gefrierapparat Das in Fig 162 noch besonders abgebildete Gefrierrohr ist so kurz zu wählen, daß die ganze Skala des Thermometers sich über dem Verschlusstopfel befinden kann

Für Molekulargewichtsbestimmungen in gefrierendem Chloroform haben Stobbe und Müller¹⁾ dieses Gefrierrohr mit einem Mantel versehen, in dessen Hohlraum die Luft auf 400 mm Druck gebracht ist (Fig 163).

Der Ruhrer besteht entweder aus einem oberen schmiedeeisernen Ringe, welcher ganz mit dünnem Platinblech bekleidet ist und an mittels Gold angelöteten Platindrähten die als eigentliche Ruhler dienenden beiden unteren gewellten Platinblechringe trägt, oder noch zweckmäßiger nach E. Moufang²⁾ aus einem gewellten Nickelzylinder. Der gesamte Ruhrer wiegt 14—15 g

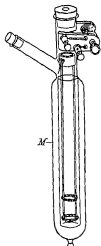


Fig 163

Der hufeisenförmige Elektromagnet trägt auf einem Eisenkeine von 8 mm Dicke zunächst eine Lage Papier zur Vermeidung von Kurzschluß, sodann sind vier Lagen von mit Seide umsponnenem 0.8 mm dickem Kupferdraht darauf gewickelt. Außen folgt noch eine schützende Umhüllung von Guttaperchapapier. Durch eine Messingstellschraube können die eisernen Polyschuhe an Gefrierrohren von beliebiger Größe befestigt werden. Gesamtgewicht 160—170 g

B Stromquelle Um den Ruhler etwa 1.5 cm zu heben, sind bei ca. 1.7 Volt etwa ebenso viele Ampères erforderlich. Für diesen Strom wurde bereits ein Chromsaureelement genügen, doch ist ein kleiner Akkumulator oder eine Gulchersche Thermosäule wegen größerer Konstanz empfehlenswerter.

C Stromunterbrecher Die Stromunterbrechung wird durch eine in Quecksilbernapfchen eintauchende Wippe erzielt, welche an die verlängerte Achse des Pendels eines Malzelschen Musikmetronoms angebracht wird. Man kann auch nach Ostwald und Luther³⁾ eine gewöhnliche Wanduhr verwenden, deren Perpendikel unten einen Platindraht trägt, welcher abwechselnd zwei seitlich angebrachte Platinkontakte berührt und dadurch periodisch den Strom des Akkumulators im Elektromagneten schließt. Das Metronom bietet den Vorteil, die Zahl der Stromunterbrechungen regulierbar zu machen.⁴⁾

Die Genauigkeit der Bestimmungen⁵⁾ im Beckmannschen Apparat beträgt etwa $\pm 5\%$.

¹⁾ Ann 352, 147 (1907)

²⁾ Preis-Arbeit der Julius-Maximilians Universität Würzburg 1901, S. 11

³⁾ Physiko-chemische Messungen, 2. Aufl., 1902, S. 295

⁴⁾ Der Apparat wird von F. O. R. Gotze in Leipzig geliefert

⁵⁾ Noch genauere Bestimmungen können unter Beachtung besonderer Kau-

B. Apparat von Baumann und Fromm¹⁾

Für Bestimmungen, bei denen keine allzu große Genauigkeit erfordert wird, namentlich auch für das nicht hygroskopische Naphthalin als Lösungsmittel, erhält man nach dem Verfahren von Baumann und Fromm auf außerordentlich bequeme Weise verwendbare Resultate. Die Anordnung des Apparates geht aus der Zeichnung (Fig 164) hervor.

a ist ein starkwandiges zylindrisches Gefäß von 3 cm Durchmesser und 10 cm Länge, welches sich bei b zu einem offenen Fortsatze von 5 cm Länge erweitert. Als Verschluss dient ein becherförmiger Einsatz c, welcher in die Erweiterung so hineinpaßt, daß er darin festsetzt, in demselben befinden sich zwei runde Öffnungen für Thermometer und Rührer, letztere sind durch Korkscheiben d und e in den Öffnungen fest aufgehängt.

Bei den Bestimmungen wird dieser Apparat bis an die unterhalb b bezeichneten Linien in ein mit Wasser nahezu gefülltes Becherglas gebracht, welches durch eine Gasflamme geheizt wird. Um nach erfolgtem Schmelzen nicht längere Zeit warten zu müssen, kühlt man das Wasserbad durch Zugabe von kaltem Wasser auf 78° ab, wobei jede Erschütterung sorgfältig zu vermeiden ist. Der Boden des Glaseinsatzes wird zweckmäßig mit Watte bedeckt.

Das benutzte Thermometer ist von 69—82° in $\frac{1}{20}$ Grade geteilt, so daß man mit ziemlicher Sicherheit noch $\frac{1}{100}$ Grade ablesen kann. Der Teilstrich 78° befindet sich ca 15 cm über dem unteren Ende.

Man verwendet durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigtes Naphthalin, welches zur Vertreibung der letzten Spuren Alkohol eine Zeitlang auf dem Wasserbade geschmolzen erhalten wird. Es schmilzt bei ungefähr 79.5°.

Zu jedem Versuche dienen 30 g Naphthalin. Die molekulare Depression desselben wurde mit diesem Apparate zu 69.6 bestimmt.

Seither²⁾ verwendet Fromm einen enger dimensionierten Zylinder (dm = 2 cm) und dementsprechend geringere Mengen (10 g) Naphthalin.

Der Erstarrungspunkt des Naphthalins wird bestimmt, indem man, wenn das in dasselbe eintauchende Thermometer auf 78.5 bis

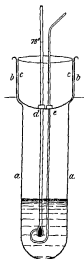


Fig 164

telen ausgeführt werden. Siehe Neirast und Abegg, Z. phys. 15, 681 (1894) — Loomis, Wied. 51, 500 (1894) — Wildermann, Z. phys. 19, 63 (1896) — Abegg, Z. phys. 20, 207 (1896) — Raoult, Z. phys. 27, 617 (1898) — Raoult, Kryoskopie, Coll. Scientia, Paris 1901.

¹⁾ B. 24, 1432 (1891).

²⁾ Miller u. Kiliani, Lehrb., 4. Aufl., S. 587.

78.7° gesunken ist, rasch und energisch den Rührer bewegt, bis der Quecksilberfaden zu steigen aufhört. Man nimmt aus mehreren Bestimmungen das Mittel und wählt die Menge der nunmehr einzutragenden Substanz so groß, daß die Depression, wenn möglich, mehr als 0.2 Grade betragt.

Ein ähnlicher Apparat dient zu Bestimmungen mit Eisessig (Fromm¹⁾)

Ein starkwandiger, zylindrischer Glasbecher, 11 cm lang und 3.5 cm breit, wird mit einem doppelt durchbohrten Stopfen versehen, die eine Bohrung ist für das Thermometer (von 8—20° in $\frac{1}{20}^{\circ}$ geteilt), die andere für den Rührer bestimmt. Man ermittelt zunächst den Gefrierpunkt einer nicht gewogenen Menge Eisessig, indem man durch Eintauchen des Bechers in Eiswasser unterkühlt, dann außen abtrocknet und durch heftiges Rühren die Erstarrung hervorruft. Die Maximalhöhe des Thermometerstandes wird als Gefrierpunkt notiert. Hierauf wird der Apparat gereinigt und getrocknet. Nun wägt man die zu untersuchende Substanz in einem Meßkolben zu 50 ccm ab, gibt von dem gleichen Eisessig hinzu, bis nach dem Umschwenken bei aufgesetztem Stopfen klare Lösung eingetreten ist, füllt bis zur Marke auf, wägt wieder, sorgt für gleichmäßige Mischung und gießt die Lösung ohne nachzuspuhlen in den Glasbecher, um den Gefrierpunkt neuerdings zu ermitteln.

C. Depressimeter von Eijkman.²⁾

Neben Eisessig, Naphthalin und Benzol ist namentlich das Phenol für kryoskopische Bestimmungen sehr zu empfehlen, erstens weil es eine große Lösungsfähigkeit für die meisten Körper besitzt, zweitens einen etwas über Zimmertemperatur gelegenen Schmelzpunkt hat, so daß die Kühlung ausschließlich durch Luft bewirkt werden kann, und endlich drittens sich durch eine hohe Molekulardepression (berechnet = 76) auszeichnet, so daß bei einer leicht zu erzielenden Depression von 2—3 Grad Differenzen von $\frac{1}{100}$ Grad das Resultat wenig beeinflussen. Da der Eijkman'sche Apparat, welcher speziell für Bestimmungen mit Phenol konstruiert ist, auch die Abhaltung von Feuchtigkeit gewährleistet, ist er sehr wohl geeignet, in vielen Fällen gute Dienste zu leisten.

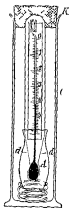


Fig. 165

Derselbe besteht (Figur 165) aus einem kleinen Kolben A von ca. 10 ccm Inhalt, worin ein kleines Thermometer, über 6 Grade in $\frac{1}{20}$ Grade geteilt (entsprechend ca. 40—34° C), eingeschiffen ist. Das „Depressimeter“ kann auf eine Spirale gesetzt und durch

¹⁾ a a O 584

²⁾ Z phys. 2, 964 (1888), 3, 113, 205 (1889), 4, 497 (1889)

den passend ausgehöhlten Kork K in einem Standzylinder fixiert werden

Nachdem vorher mit dem Apparate der Gefrierpunkt des Phenols festgestellt worden ist, werden in das Kolbchen ca 0.002 Gramm-molekül (bis auf Milligramm genau gewogen) der Substanz hineingebracht, ferner etwa bis zur Höhe d (entsprechend 6—8 g) Phenol eingegossen, das Thermometer eingesetzt und die Gesamtmenge des Phenols + Substanz durch Wägung bestimmt. Nachdem die Substanz sich gelöst hat, wird der Inhalt zur partiellen Krystallisation gebracht und sodann durch Erwärmen wieder so weit aufgetaut, bis nur noch wenige Krystallnadeln in der Flüssigkeit schweben, wobei man Sorge trägt, daß die Temperatur nicht erheblich über den Gefrierpunkt des Gemisches steigt. Man setzt nun das Depressimeter in den Standzylinder und läßt unter sanftem Schütteln erstarren. Die Temperatur geht zunächst einige Zehntel unter den wahren Gefrierpunkt herab, um sodann unter teilweisem Ausfrieren des Lösungsmittels schnell zu steigen. Das genügend lang konstant bleibende Maximum wird unter Benutzung einer Lupe bestimmt, wobei die Hundertstelgrade geschätzt werden. Man nimmt das Mittel mehrerer Bestimmungen.

Sehr gute Resultate werden in diesem Apparate auch mit Stearinsäure oder Palmitinsäure erhalten.

D Berechnung der Resultate bei den Gefrierpunktsbestimmungen

Das Molekulargewicht M einer gelösten Substanz findet man nach der Gleichung

$$M = K \frac{100 S}{J L},$$

in welcher

K die molekulare Depression (Gefrierpunktskonstante),

S die gewogene Menge der Substanz,

J die Depression in Graden und

L das Gewicht des Lösungsmittels bedeutet.

Die Gefrierpunktskonstante läßt sich nach van 't Hoff¹⁾ aus der absoluten Gefrierpunkttemperatur des Lösungsmittels T und seiner Schmelzwärme w nach der Gleichung

$$K = \frac{0.0198 T^2}{w}$$

berechnen. Experimentell wird sie gefunden, indem man Körper mit bekanntem Molekulargewichte zur Gefrierpunktsbestimmung verwendet. Es ist dann

$$K = \frac{J L M}{100 S}$$

¹⁾ Z. phys. 1, 496 (1887)

Im folgenden sind die Konstanten für die hauptsächlich in Frage kommenden Lösungsmittel zusammengestellt

	Schmelzpunkt	K	Anmerkung
Äthylenbromid	8°	118 0	Im Dunkeln aufzubewahren
Ameisensäure	8 5°	27 7	Unterkühlung um 0 5° erforderlich, hygroscopisch, daher Quecksilberverschluß notwendig ¹⁾
Anilin	— 6°	58 7	
Benzoesäure	122°	78 5	
Benzol	5 4°	50 0	
Bromoform	8°	144 0	
Diphenyl	70°	79 4	
Eisensäure	17°	39 0	Hygroscopisch, um 0 5° unterkühlen
Naphthalin	80°	70 0	
Nitrobenzol	5 3°	70 0	
Phenanthren	99°	120 0	
Phenol	40°	72 0	Hygroscopisch
Stearinsäure	53°	42 5	Um 0 5° unterkühlen
p Toluidin	42 5°	51 0	
Veratrol	22 5°	63 8	
Wasser	0°	18 5	Um 0 5° unterkühlen

Gefrierpunktsbestimmung in Chloroform Stobbe und Muller, Ann 352, 147 (1907) — In Schwefelsäure Hantzsch, Z phys 61, 257 (1908), 62, 178, 626 (1909)

Besonders hohe Konstanten besitzen Cyclohexan²⁾ $k = 203$, s Tribromphenol³⁾ $k = 204$ und Zinnbromid⁴⁾ $k = 280 0$

E. Wahl des Lösungsmittels.

Die brauchbarsten Lösungsmittel sind im allgemeinen Benzol, Eisessig, Phenol und Naphthalin

Lösungsmittel, welche mit der zu untersuchenden Substanz feste Lösungen geben wurden, dürfen nicht angewendet werden

Dieser Fall tritt ein

- 1 bei Lösungsmitteln, die mit der Substanz isomorph sind,
- 2 bei Lösungsmitteln, die mit der Substanz chemisch nahe verwandt sind,

soweit cyclische Verbindungen in Betracht kommen

Elektrolyte dürfen nicht in stark dissozierenden Medien untersucht werden

Assoziation⁵⁾ Die sauerstofffreien Lösungsmittel, z B Benzol,

¹⁾ Dimroth, Ann 335, 35 (1904)

²⁾ Mascarelli, Atti Lincei (5), 16, I, 924 (1907)

³⁾ Bruni und Padoa, Gazz 38, I, 78 (1903)

⁴⁾ Garalli, Ace Linc (5), 7, II, 27 (1898)

⁵⁾ Auwers, Z phys 18, 595 (1895), 21, 337 (1896), 23, 449 (1897), 30, 300 (1899), 32, 39 (1900) — Smith, Diss, Heidelberg 1898 — Auwers und

Bioform, Naphthalin und Phenanthren, wirken auf hydroxylhaltige und solche Substanzen, die durch Desmotropie leicht in hydroxylhaltige übergehen können (Sauren, Oxime, Alkohole, Phenole, Säureamide usw.), assoziierend, in konzentrierteren Lösungen wird ein höheres bis doppeltes Molekulargewicht gefunden. Die Assoziation steigt mit zunehmender Konzentration.

Nicht assoziierend wirken die Lösungsmittel vom Wassertypus Ameisensäure, Essigsäure, Phenol, Stearinsäure (und Anilin). Homologe Stoffe können verschieden stark depolymerisierend wirken.

So ist Indigo nach Beckmann und Gabel¹⁾ in Anilin mono-, in Paratoluidin dimolekular, und Metacetaldehyd ist nach Hantzsch und Oechsli²⁾ in Thymollosung starker assoziiert als in Phenol.

Auch für die assoziierenden Lösungsmittel liefert die Bestimmung in sehr verdünnten Lösungen nahezu oder vollkommen genau die Werte für das einfache Molekulargewicht, das auf jeden Fall durch Extrapolation gefunden werden kann, wenn man die Werte für verschiedene Konzentrationen bestimmt und in einer Kurve vereinigt.

Wasserfreie Blausäure (Smp = -15° , $K = 21,7$) wird von Piloty, B 35, 3116 (1902) für die Untersuchung von Nitrosoverbindungen empfohlen.³⁾

3. Molekulargewichtsbestimmung aus der Siedepunkterhöhung.

A. Direkte Siedemethode.

Verfahren von Beckmann⁴⁾

a) Alterer Apparat

Einrichtung und Beschickung des Apparates (Fig 166). Als Siedegefaß dient das separat abgebildete Kolbchen A, welches am Boden zur Siederleichterung mit einem dicken eingeschmolzenen Platindraht s versehen und dreifach tubuliert ist. Man gibt in das

Smith, Z phys 30, 327 (1899) — Mann, Diss., Heidelberg 1901 — Grieg, Diss., Greifswald 1901 — Siehe auch noch über das Verhalten der einzelnen Substanzgruppen im Register.

¹⁾ B 39, 2611 (1900)

²⁾ B 40, 4342 (1907)

³⁾ Unter den seltener benutzten Lösungsmitteln wären noch zu nennen p-Dibrombenzol Smp = 87° , $K = 124$ — m-Dinitrobenzol Smp = 91° , $K = 106^{\circ}$ — 2,4,6-Trinitrotoluol Smp = 81° , $K = 115^{\circ}$ — p-Toluylsäuremethylester Smp = 33° , $K = 62$ — p-Dichlorbenzol Smp = 53° , $K = 77$ — Benzil Smp = 94° , $K = 105$ — 2,4-Dinitrotoluol Smp = 70° , $K = 89$ — p-Nitrotoluol Smp = 52° , $K = 78$ — p-Chlornitrobenzol Smp = 83° , $K = 109$ — p-Chlorbrombenzol Smp = 67° , $K = 92$ — Oxalsäuredimethylester Smp = 54° , $K = 52$ — Resorcin Smp = 110° , $K = 68$ — Palmitinsäure Smp = 60° , $K = 44$ — Gefrierpunktsbestimmung nach S. W. Young und Sloan, Am Soc 26, 913 (1904) — Gilson, Ch Ztg 27, 926 (1903).

⁴⁾ Z phys 4, 543 (1889), 6, 437 (1890), 8, 223 (1891), 15, 661 (1894), 21, 245 (1896), 40, 130 (1902), 53, 129 (1905) — Ost. Ch Ztg 1907, 270 (Vortrag auf der 87. Vers. Ges. deutsch. Naturf. u. Ärzte, Dresden).

selbe bis etwa zur halben Höhe das Füllmittel, z. B. Granaten,¹⁾ befestigt das Thermometer mittels Kork oder Glasschliff in dem weiteren Rohriensatze, so daß es die Granaten fast berührt, im mittleren Tubus b das Rückflußrohr B in der Weise, daß das Dampfloch d als der Weg für die Dämpfe zum Kühler frei bleibt und das untere

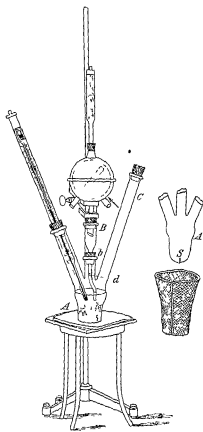


Fig. 106

Ende des Rohres noch etwa 1 cm von den Granaten absteht, damit nicht später durch Aufsteigen von Dampfblasen das Ausfließen von Flüssigkeit behindert wird. Weiterhin hat man durch Drehung des Rückflußrohres um seine Achse dafür zu sorgen, daß es weder in unmittelbarer Nähe des Thermometers mündet, noch auch das zum Einbringen von Substanz bestimmte Rohr C versperst. So vorgerichtet und mit Korken verschlossen, wird der Apparat in ein Becherglas gehängt, bis auf Dezigramme oder Zentigramme genau tarirt und mit so viel Lösungsmittel beschickt, bis das Thermometergefäß ganz eingetaucht ist. Die Flüssigkeit wird dann in dem erweiterten Teile des Kolbchens stehen, und, wie es für die Erhaltung einer möglichst gleichmäßigen Konzentration wünschenswert erscheint, das untere Ende des Rückflußrohres bedecken. Nachdem auch das Gewicht des eingefüllten Lösungsmittels festgestellt ist, schiebt man um das Kolbchen samt dem unteren Teile der Rohren einen Mantel von Asbestgewebe, welcher den Boden frei läßt, oben aber mit

Watte ausgestopft wird, und gibt der Vorrichtung die aus der Zeichnung ersichtliche Aufstellung an dem durch ein Chlorcalciumrohr geschützten Soxhletischen Kugelkühler. Das Kolbchen ruht auf einer Asbestplatte. Behufs gleichmäßiger Erwärmung und zum Schutze der oberen Teile des Apparates gegen Hitze ist über der Heizplatte in geringem Abstände zur Herstellung einer Luftschicht eine zweite

¹⁾ Raoult verwendet Quecksilber und darüber eine Schicht grobkantiger Glasstücke. Vgl. Lespieau, Bull. (3), 3, 856 (1896).

Asbestplatte angebracht, welche einen Ausschnitt für den Boden des Siedegefäßes besitzt

Erhitzung Als Wärmequelle verwendet man für leichtflüchtige Flüssigkeiten, wie Äther und Schwefelkohlenstoff, die spitze, leuchtende Flamme welche ein Bunsenbrenner nach dem Entfernen seiner Brenneröhre liefert, für höher siedende Substanzen, wie Alkohol, Benzol, Essigsäure, kommt die nicht leuchtende Bunsenflamme zur Anwendung. Besonders reichliche Wärmezufuhr verlangen wässrige Flüssigkeiten. Behufs besseren Zusammenhaltens der Wärme ersetzt man hier die Heizplatte durch eine flache Asbestschale, auf welche die Schutzplatte direkt aufgelegt wird.

An der Erwärmung des Rückflußrohres und durch die Tropfenbildung am Kühler läßt sich der Grad des Siedens bequem erkennen. Man richtet das Erhitzen im allgemeinen so ein, daß zwar das Rückflußrohr von Dämpfen erfüllt ist, diese aber nur in dem Maße in den Kühler aufsteigen, daß je nach der Flüchtigkeit alle 5—10—15 Sekunden oder noch seltener ein Tropfen abfällt. Man wird finden, daß alsdann das Thermometer im reinen Lösungsmittel und in dessen Dampf dieselbe Temperatur anzeigt.

Bei dem besonders schwer zu verdampfenden Wasser erkennt man ein genügendes Erhitzen am besten daran, daß die mit mangelhaftem Sieden verbundenen, kleinen Temperaturschwankungen aufhören. Die Siedetemperatur ist hier erreicht, wenn die heißen Dämpfe in den sichtbaren Teil des Rückflußrohres aufzusteigen beginnen.

Der Soxhlet'sche Metallkühler, welcher insbesondere beim Arbeiten mit Asbesthülle wegen seiner intensiven Wirkung Verwendung findet, sich übrigens auch durch große Handlichkeit und Dauerhaftigkeit sehr empfiehlt, kann hier zumist durch einen Liebig'schen Glaskühler ersetzt werden. Dies geschieht in allen Fällen, wo die Dämpfe Metall angreifen würden.

Für die genaue Einstellung der Flammenhöhe ist ein Präzisionsgashahn zwar nicht notwendig, aber äußerst bequem. Der Hahn trägt eine gezahnte Kreisscheibe, welche durch eine Schraube ohne Ende gedreht wird. Natürlich erscheint es wünschenswert, daß während des Versuches die Flammenhöhe sich nicht wesentlich ändert. Deshalb wird der Brenner mit Schornstein versehen, etwaige Zugluft durch einen Schirm abgehalten und eine größere Änderung des Gasdruckes vermieden. Mit Rücksicht auf die Zunahme des Druckes in der Leitung am Nachmittage und Abend wird man die Bestimmungen am besten vormittags ausführen. Der Einfluß des Gasdruckes läßt sich etwas herabmindern, wenn man durch Zusammenpressen des Zuleitungsschlauches mit einem Quetschhahn den Druck der Leitung zum großen Teile fortnimmt. Besonders beim Arbeiten mit leicht siedenden Lösungsmitteln, wie Äther, genügen diese Vorichtsmaßregeln.

Siedepunkt des Lösungsmittels Bekanntlich erhält man

leicht kleine Abweichungen in den Angaben eines Thermometers, wenn auf dieselbe Temperatur das eine Mal erwärmt, das andere Mal abgekühlt wird. Aus diesem Grunde empfiehlt es sich, die Ablesungen immer nach dem Ansteigen des Quecksilberfadens vorzunehmen. Hat man das Lösungsmittel behufs Zeitersparnis mit großer Flamme ins Kochen gebracht, so wird durch kurzes Entfeuern derselben zunächst etwas unter den Siedepunkt abgekühlt und darauf mit entsprechend verkleinerter Flamme das Sieden wiederhergestellt. Zur weiteren Sicherung der Ablesungen dient das übliche Anklopfen des Thermometers.

Konstanz ist erst erreicht, wenn die Temperatur sich während 5 Minuten nicht oder doch nur um ein paar Tausendstelgrade ändert.

Man achte darauf, daß das auf dem Kühler angebrachte Chlorcalciumrohr einen Druckausgleich leicht gestattet und nicht etwa durch Anziehen von Feuchtigkeit verstopft ist.

Der Tubus zur Aufnahme des Thermometers soll so lang und weit sein, daß der ganze sogenannte Stiel des Thermometers von den Dämpfen erwärmt wird.

Ein weiterer Tubus ist auch für die spätere bequeme Entfernung des Füllmittels erwünscht.

Einbringen der Substanz. Die zu untersuchende Lösung wird durch Einführen des betreffenden Körpers durch den Tubus C in das siedende Lösungsmittel hergestellt. Zum Eintragen von Flüssigkeiten dient eine mit langer, nicht zu enger Capillare versehene Ostwaldsche Pipette¹⁾, welche zur bequemeren Abschätzung der Substanzmenge in Kubikzentimeter geteilt werden kann.

Man füllt dieselbe, nach dem Eintauchen der Capillare in die Flüssigkeit, vermittels Saugens an dem durch ein Chlorcalciumrohr zu schützenden weiteren Ende, tariert, entleert die wünschenswerte Menge in den unteren mit Dämpfen erfüllten Teil des Tubus C durch Einblasen, saugt die Flüssigkeit aus der Capillare zurück und wagt wieder.

Feste Körper verwendet man zweckmäßig in Form von Pastillen mit einem Durchmesser von 5–6 mm. Dieselben werden in bekannter Weise durch Zusammenpressen der trockenen Pulver erhalten.

Vor einer Verwechslung der Pastillen schützt man sich durch Numerieren mit weichem Bleistift. Locker anhaftende Teilchen werden vor dem Wägen mit einem Pinsel abgestaubt.

Ermittlung der Siedepunkterhöhung. Durch das Eintragen und die folgende Auflösung der Substanz sinkt zunächst die Temperatur, steigt aber alsbald über die frühere Ablesung hinaus, um nach einiger Zeit wieder konstant zu werden. Dauert das Ansteigen länger als wenige Minuten, so ist dies auf langsames Lösen der Substanz zurückzuführen. Die Konstanz wird aber als erreicht

¹⁾ Fig. 76 auf S. 124

angesehen, wenn binnen 3—4 Minuten der Stand des Thermometers sich nicht oder doch nur um ein paar Tausendstelgrade geändert hat.

Wie bei der Gefüermethode ist es auch hier zweckmäßig, die Bestimmungen bei verschiedenen Konzentrationen auszuführen. Nach der ersten Beobachtung wird sofort neue Substanz zugeführt, die Siedeerhöhung bei der neuen Konzentration beobachtet, ein drittes Mal Substanz zugegeben usw. Man beginnt vielleicht mit 0,3—0,5 g Substanz und 0,1° Erhöhung und steigert, soweit die Substanz reicht oder es überhaupt wünschenswert erscheint.

Ist mehr Substanz eingeführt, als sich zu lösen vermag, so folgt auf das Ansteigen des Thermometers vielfach ein langsames Zurückgehen. Aus der zunächst übersättigten Lösung findet eine allmähliche Wiederausscheidung von Substanz statt. In solchem Falle wird man später ungelöste Substanz am Boden des Siedegefaßes unterhalb des Füllmittels angesammelt finden. Das Thermometer gibt die beste Auskunft über alles, was während des Versuches im Innern des Apparates vor sich geht, und ein Einblick in denselben, welcher übrigens durch Einschneiden eines Fensterchens in den Asbestmantel leicht gewonnen werden kann, hat deshalb nicht viel Wert.

Barometerstand. Bei der kurzen Versuchsdauer kann der Barometerstand unbedenklich als konstant genommen werden. Ob etwa während einer größeren Versuchsreihe merkliche Druckänderungen vorgekommen sind, wird man allerdings durch die Beobachtung zu kontrollieren haben.

Beendigung des Versuches. Ist die letzte Temperaturerhöhung abgelesen, so entfernt man die Heizvorrichtung samt Asbestmantel und läßt das Kolbchen am Kühler zunächst in der Luft, später unter Eintauchen in Wasser einkalten. Nach dem Abnehmen vom Kühler wird nun durch eine wie eingangs auszuführende Wägung die der Berechnung zugrunde zu legende Konzentration bestimmt.

Bei korrektem Arbeiten wird das Gewicht des Lösungsmittels nur einige Dezigramme weniger als dessen ursprüngliche Menge betragen.

Die angewandte Substanz kann durch Abdunsten des Lösungsmittels vollkommen wiedergewonnen werden. Um die letzten Reste derselben von dem Füllmittel zu trennen, wird dasselbe in dem bekannten Soxhlet'schen Apparate mit ein wenig Lösungsmittel extrahiert.

b) Modifizierter Apparat (mit Luftmantel) ¹⁾

Der neuere Apparat von Beckmann gestattet die Menge des erforderlichen Lösungsmittels herabzumindern, da etwas sorgfältigere Behandlung erforderliche Platinstift ist vermieden, und der immerhin wünschenswerten Durchsichtigkeit des Apparates wird Rechnung getragen.

¹⁾ Z. phys. 21, 246 (1896), 40, 130 (1902), 53, 129 (1905)

Der Apparat (Fig 167) besteht aus dem Siedegefäß A, welches zwei seitliche Tuben t_1 und t_2 besitzt. t_1 dient zum Einbringen der Substanz, t_2 zum Einführen eines inneren Kühlers K. Das Siedegefäß A setzt sich nach unten bis über den angepaßten Ausschnitt einer Asbestplatte L fort und ruht mit dem Boden auf einem darunterliegenden Drahtnetze D. Zum Schutze des Siederohrs gegen direkte Beührung mit dem Drahtnetze, bzw. der Flamme wird dessen Boden vermittels Wasser- glas mit etwas Asbest- papier beklebt. Die äußere Luft wird von diesem Ge- fäße durch den Luftmantel G (ein abgesprengtes Stück eines Lampenzylinders), der warme Luftstrom vom oberen Teile des Apparates durch die Glimmerscheibe S abgehalten. Zur Ver- einfachung kann man den Tubus t_1 auch weglassen (da der Kühler K leicht herauszunehmen ist) und die Substanz durch den Tubus t_2 einfüllen. Nach- dem so viel Lösungsmittel in das Siederohr eingeführt ist, daß später in der Hitze, nach dem Eintragen von Fullmaterial, das Quecksilbergefaß des Ther- mometers davon bedeckt wird, erhitzt man zu so lebhaftem Sieden, daß reichliche Kondensation an dem Innenkühler K statt- findet. Nun wird die Über-

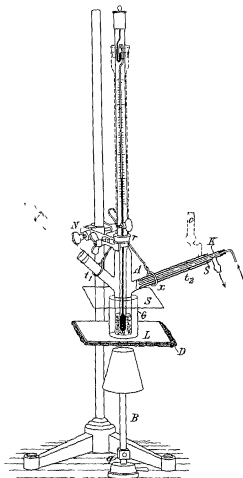


Fig 167

hitzung durch Eintragen von Platintetraedern²⁾ oder dgl beseitigt. Die ersten drei bis vier Tetraeder werden ein lebhaftes Aufsieden und starke Temperaturemiedrigung hervorbringen. Fügt man in rascher Folge weitere Tetraeder hinzu, so sieht man, daß die Temperatur

²⁾ Siehe S 354

sich bald nur noch um ein geringes ändert, und wenn dieselbe auf Zusatz einiger neuer Tetraeder nicht mehr als $\frac{1}{100}$ Grad heruntergeht, so ist der richtige Siedepunkt erreicht. Das Thermometer wird, wenn nötig, in die Höhe gezogen, bis das untere Ende über dem Füllmaterial steht. Andrücken des Quecksilbergefaßes an das Füllmittel oder an die Wandung andeutet sichtlich den Stand empfindlicher Thermometer.

Die weiteren Operationen bestehen in einem Ablesen der Temperatur des Lösungsmittels unter ganz leichtem Anklopfen des Thermometers, Einführung der Substanz (gewöhnlich in Pastillenform) und Ablesen der Temperatur der Lösung. Der Apparat ist sofort zur Aufnahme einer neuen Substanzmenge fertig und liefert in kürzester Zeit eine Serie von Bestimmungen bei verschiedener Konzentration.

Man hat dafür zu sorgen, daß das Siederohr dem Ausschnitte der Asbestpappe gut angepaßt ist, damit nicht die Flammengase durch das Drahtnetz an dem Ausschnitte vorbei, direkt an den über dem Füllmaterial befindlichen Teil des Siederohres gelangen. Selbstverständlich wurde hierdurch

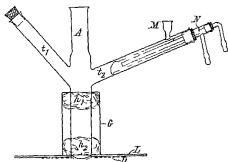


Fig 108

die Wirkung der Platintetraeder zum Teile illusorisch gemacht werden. Um ganz sicher zu gehen, wird in der aus Fig 168 ersichtlichen Weise der untere Teil des Siederohres mit etwas Glaswolle h_2 umgeben. Zur Erhaltung einer stagnierenden Luftsäule ist auch der obere Teil des Luftmantels mit etwas Glaswolle h_1 abgedichtet. Dabei kann man die Glimmerplatte beibehalten oder auch weglassen. Will man von der Durchsichtigkeit des Apparates absehen, so kann auch der ganze Luftmantel mit Glaswolle gefüllt oder unter Weglassen desselben das Siederohr bis über die Tuben mittels Metalldraht in Glaswolle oder Asbest eingepackt werden.

Ferner hat man zu vermeiden, daß vom Kuhlrohr Tropfen direkt in das Siedegefäß zurückfallen. Dazu ist weiter nichts nötig, als daß das innere Kuhlrohr am äußeren Tubus, wie in Fig 168, anliegt, denn dann muß von dem Schnabel des inneren Rohres die Flüssigkeit kontinuierlich abfließen. Das innere Kuhlrohr wird stets im äußeren Tubus mit Kork oder Gummi befestigt oder auch zur völligen Sicherung seines Anhegens mit demselben zusammenge-schmolzen. Für den Luftausgleich dient der Ansatz M, in dessen erweiterten Teile (vgl. Fig 168) eventuell, bei hygroskopischen Substanzen, ein kleines Chlorcalciumrohr befestigt werden kann.

Was die Wahl des Füllmaterials anbelangt, so sind für seine Wirksamkeit und Zweckmäßigkeit maßgebend

- 1 ein genügend hohes spezifisches Gewicht, um ein Aufwühlen vom Boden der Flüssigkeit zu verhindern,
- 2 eine nicht zu kleine Oberfläche, damit sich genügend Luftblaschen und Siedestellen ausbilden können,
- 3 eine genügende Widerstandsfähigkeit gegen die damit in Berührung kommenden Flüssigkeiten,
- 4 die leicht zu bewerkstellende Reinigung

Allen diesen Anforderungen entspricht eng zusammengerolltes dünnes Platinblech von 0.015—0.3 mm Dicke, durch dessen Zerschneiden unter jedesmaligem Drehen um 90° die erwähnten Tetraeder¹⁾ hergestellt sind, in ausgezeichneter Weise. Wegen des hohen spezifischen Gewichtes des Platins wird es nicht aufgewühlt, zwischen den einzelnen Lagen sind große Mengen festhaftender Luft eingeschlossen, das Material ist in höchstem Grade chemisch widerstandsfähig, und schließlich läßt es sich durch Auswaschen und eventuell durch Glühen von allen anhaftenden Stoffen befreien. Das einzige, was gegen seine Verwendung (10—15 g) in Betracht kommt, ist der hohe Preis. In den allermeisten Fällen wird statt des Platins auch Silber Verwendung finden können, welches nur in der chemischen Widerstandsfähigkeit, sowie dann etwas gegen das Platin zurücksteht, daß es wegen seines niedrigeren Schmelzpunktes nicht so ungern gegluht werden kann. Man verwendet es als zusammengerolltes Blech, bzw. daraus geschnittene Tetraeder und beschränkt sich nach dem Auswaschen auf ein mäßiges Erhitzen im Porzellantiegel. Bei der Anwendung von Platin und Silber ist man an obige Form keineswegs gebunden. Man kann auch beliebige Abfälle von Blech, Draht usw. verwenden, die erforderliche Menge und die Erreichung des Zweckes ergibt sich bei der Hinzufügung des Materials zum lebhaft siedenden Lösungsmittel ohne weiteres daraus, daß ein weiterer Zusatz den Siedepunkt nicht erheblich mehr herabdrückt. Man wird sich begnügen, wenn die Temperatur innerhalb eines $1/100$ Grades konstant bleibt.

An Platin bzw. Silber läßt sich in der folgenden Weise erheblich sparen. Man gibt zu der Flüssigkeit von den Metallen nur 1—2 g, um das Stoßen beim Sieden durch das schwere Material, dessen Aufwühlen nicht zu befürchten ist, zu vermeiden, und füllt nun ein anderes körniges Material hinzu, welches die weitere Temperaturregulierung bis zur erwähnten Konstanz besorgt. Als solches Füllmaterial haben sich Tamargranaten besonders bewährt, man verwendet 10—15 g davon.

Bei Lösungsmitteln, welche über 100° siedend, oder leicht er-

¹⁾ Fertig zu beziehen von Heihaus in Hanau. — Das Gewicht jedes Tetraeders beträgt ca. $1/4$ Gramm.

starren, wird der Innenkühler mit warmem oder heißem Wasser gespeist bzw entfernt

Der oben beschriebene Apparat gestattet leicht einige kleine Änderungen, die unter Umständen wünschenswert erscheinen können. Handelt es sich um die Verwendung von Substanzen, welche Korkverschlusse angreifen, so läßt sich eine Berührung der Dämpfe mit denselben durch Verlängerung der Tuben t_1 und t_2 in der aus Fig 167 ersichtlichen Weise oder durch Anbringen von Schliffen nach Art der Fig 179 vorbeugen. Der Luftmantel G wird in den meisten Fällen den Einfluß äußerer Abkühlung in genügendem Maße beseitigen. Wie bei den Gefrierversuchen eine große Differenz der Temperatur des Kühlwassers und des Gefrierpunktes der Lösungen die Resultate ungünstig beeinflußt, so kann auch hier eine Erhitzung der Umgebung des Siedegefaßes bis nahe zur Siedetemperatur des Lösungsmittels erwünscht sein. In diesem Falle lassen sich Dampfmantel aus Glas

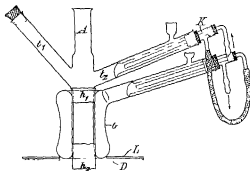


Fig 169

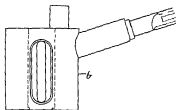


Fig 170

(Fig 169) und Porzellan (Fig 170) und eventuell auch aus Metall verwenden. Wie aus Fig 169 ersichtlich wird, befestigt man das Siederohr in dem inneren Tubus des Dampfmantels mittels Wulsten, h_1 und h_2 , von Asbestpapier, von denen der untere etwas hervorragt. Die ganze Vorrichtung wird in den Ausschnitt einer Asbestpappe L eingepaßt und ruht auf einem Drahtnetz D, durch dessen mittleren Ausschnitt der untere Asbestwulst hervorragt. Zum Schutze des Glasmantels gegen das zu erhitzende Drahtnetz wird derselbe zu nächst mit dünnem Asbestpapier bedeckt. Aus der Figur geht hervor, daß der Kühler des Dampfmantels mit dem Wasser aus dem Kühler K des Siederohres gespeist werden kann.

Im übrigen ist die Verwendung eines Dampfmantels bei raschem Arbeiten fast immer überflüssig.

Für hochsiedende Lösungsmittel¹⁾ (Chinolin, Schwefelsäure) hat Beckmann²⁾ seinen Apparat ein wenig modifiziert (Fig 171)

¹⁾ Apparat von Hantzsch für den gleichen Zweck Z phys 61, 257 (1908)

²⁾ Z phys 53, 129 (1905)

Aufkleben des Asbestpapieres mit Wasserglas ist für höhere Temperaturen nicht zu empfehlen. Um ein Eintreten der Flammengase in den Luftmantel G zu verhindern und eine stagnierende Luftsaule in demselben zu sichern, werden, wie die Fig. andeutet, alle Öffnungen desselben mit Asbest verstopft. Sobald man glaubt, davon absehen zu können, das Siederohr während des Versuches zu beobachten, füllt man den Luftmantel ganz mit Asbest oder Glaswolle bis über den Ansatz der Tuben hinaus. Der weite Luftmantel

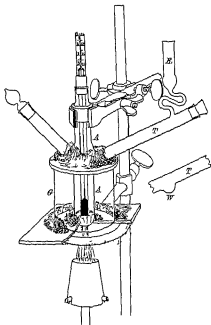


Fig. 171

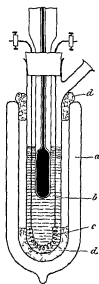


Fig. 172

macht selbst für die Siedetemperatur der Schwefelsäure einen Dampfmantel unnötig.

Aufdestillieren von Wasser und Zurücktropfen desselben in die siedende Schwefelsäure gefährdet das Siederohr. Um dieses unbedingt zu sichern, kann am Kuhlrohre T (Fig. 171) die Warze W angeblasen werden, in welcher Wassertropfen bereits mit heißer Schwefelsäure zusammentreffen. Der Inhalt dieser Warze ist durch Wagen oder Messen zu ermitteln und für die Berechnung der Konzentration in Abzug zu bringen. Bei ganz konstant übergehender Schwefelsäure ist diese Warze nicht nötig. Zur Abhaltung von Luftfeuchtigkeit dient das mit Glaswolle und Phosphorpentoxyd beschickte Röhrchen R.

In neuester Zeit¹⁾ befürwortet Beckmann die zuerst von Bigelow²⁾ angegebene elektrische Heizung, die übrigens, entgegen den Angaben von Bigelow, die Verwendung von Granaten oder Platintetraedern nicht überflüssig macht

Man benutzt eine Platindrahtspirale von 0.1 mm Durchmesser und ein Weinhold-Dewarsches Gefäß (a) als Mantel. Bei d wird Asbest zwischen den Mantel und das Siedegefäß b gebracht. Der Heizdraht c kann auch in Form eines horizontal gelegten Spiralarings angebracht werden (Fig. 172)

B. Indirekte Siedemethode

1. Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode von

W. Landsberger³⁾

Landsberger bringt die Lösung seiner Substanzen durch Einleiten des Dampfes des Lösungsmittels selbst zum Sieden. Kommt nämlich der Dampf mit der kalten Flüssigkeit in Berührung, so kondensiert er sich zum größten Teile, und die in Freiheit gesetzte latente Warmemenge bewirkt eine Steigerung der Temperatur der Flüssigkeit. Die Kondensation geht in beträchtlichem Maße weiter vor sich, bis die Flüssigkeit auf ihren Siedepunkt erhitzt ist. Ist dieser erreicht, so wird sich nur so viel Dampf verflüssigen, als nötig ist, um den durch Strahlung und Leitung bewirkten Wärmeverlust zu decken. Dann kann auch die Temperatur nicht mehr unter den Siedepunkt gelangen, vorausgesetzt, daß mit der Dampf-einleitung in ziemlich regelmäßiger Weise fortgefahren wird. Andererseits wird das Lösungsmittel nicht überhitzt werden können, da eine reine Flüssigkeit durch ihren Dampf nur bis auf den Siedepunkt erwärmt werden kann.⁴⁾

Beschreibung des Apparates

Die Molekulargewichtsbestimmungen werden in dem in Fig. 173 abgebildeten Apparate⁵⁾ ausgeführt. Das gewöhnliche Reagensglas a von 3 cm innerem Durchmesser und 16 cm Höhe, welches in 2 cm Entfernung vom Rande eine Öffnung b besitzt, stellt das eigentliche Siedegefäß dar. Es wird durch einen zweifach durchbohrten Kork c, dessen eine Öffnung für ein in $1/20^\circ$ geteiltes Thermometer⁶⁾ d bestimmt ist, verschlossen, während durch die andere Durchbohrung ein zweimal rechtwinklig gebogenes Glasrohr e geht. Der längere Schenkel

¹⁾ Z. phys. 68, 177 (1908) — Richards und Mathews, Am. Soc. 80, 1282 (1908)

²⁾ Am. 22, 280 (1899)

³⁾ B. 31, 458 (1898) — Z. anorg. 17, 424 (1898) — Vgl. auch Sakurai, Soc. 61, 989 (1892)

⁴⁾ Siehe auch Gay-Lussac, Ann. Chim. Phys. 20, 320 (1822) — Beckmann, Z. phys. 40, 129 (1902)

⁵⁾ Zu beziehen von den Verein. Werkst. f. Labor.-Bedarf, Berlin

⁶⁾ Zu beziehen von Alex. Kuchler & Söhnen in Ilmenau

des Rohres *e* ist sowohl nach der dem Beobachter zugekehrten, als auch nach der ihm abgewendeten Seite schrag abgeschliffen, damit der Dampf möglichst ungehindert und nach allen Richtungen hin gleichmäßig austreten kann (Fig 175). Durch dieses Glasrohr wird der Dampf, welcher in einem Rundkolben *f* von $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ l Inhalt er-

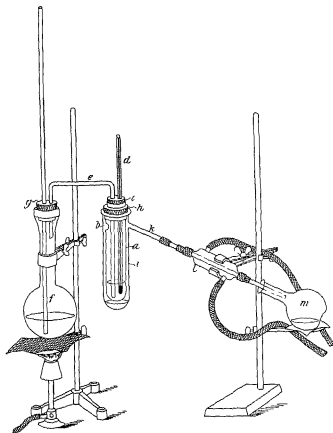


Fig 173

zeugt wird, eingeleitet. Letzterer ist durch einen ebenfalls mit zwei Öffnungen versehenen Kork *g* verschließbar, durch die eine Durchbohrung geht eine Sicherheitsrohrleitung, durch die andere die Rohre *e*. Mittels eines Korkes *h* ist mit dem Siedegefäße ein zweites Reagenzglas *i* von etwas größeren Dimensionen verbunden, welches mit einem in einiger Entfernung vom Rande schrag angeschmolzenen Glasrohr *k* versehen ist. Ein Kork oder ein Stückchen Gummischlauch stellt die Verbindung von *k* mit einem Liebig'schen Kühler *l* her.

Wendet man als Lösungsmittel Wasser an, so vereinfacht sich der Apparat dadurch, daß man den Kühler nebst Vorlage fortlassen kann, den Dampf also direkt von f (siehe Fig 174) in das Zimmer strömen läßt.

Als Entwicklungsgefäß für den Dampf empfiehlt sich ein kupferner Kessel a von ca 3 l Inhalt. Er wird durch einen Kork verschlossen, der außer dem Sicherheitsrohre noch ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr b trägt, welches mit dem einmal gebogenen Einleitungsrohre c durch einen Kautschukschlauch d verbunden ist. Als Verschuß für das Siedegefaß wird bei diesem Lösungsmittel ein Gummipfropfen e verwendet.

Ausführung der Molekulargewichtsbestimmung

Man bringt in das Siedegefaß a (Fig 173) nur so viel Lösungsmittel, daß gegen das Ende des Versuches die Quecksilberkugel des Thermometers gerade von der Flüssigkeit bedeckt ist, und zwar von

Athylalthei	ungefähr	7 cm,
Schwefelkohlenstoff	„	7 „
Aceton	„	4 „
Chloroform	„	$3\frac{1}{2}$ —4 „
Athylalkohol	„	5 „
Benzol	„	0 „
Wasser	„	7 „

Darauf fugt man den Kork c so ein, daß die Rohre e den Boden des Gefäßes berührt, während das Thermometer d sich seitlich daneben befindet, und umgibt das Reagenzasglas mit dem Mantel i.

Den Kolben f dagegen füllt man mit ungefähr $\frac{1}{4}$ l Lösungsmittel¹⁾ und läßt, damit ein gleichmäßiges Sieden stattfindet, zwei Tonstückchen in die Flüssigkeit. Letztere wird entweder durch direkte Erhitzung mittels einer Flamme (bei Alkohol, Benzol und Wasser als Lösungsmittel) oder dadurch, daß man den Kolben in ein angewärmtes Wasserbad stellt, unter welchem man den Brenner entfernt hat, ins Sieden gebracht.

Hangt man den Kolben derart in das Bad, daß das Niveau innerhalb und außerhalb des Kolbens ziemlich gleich hoch ist, so empfiehlt sich für Athylalthei als Lösungsmittel ein Wasserbad von ungefähr 70°, für Schwefelkohlenstoff von ca 80°, für Aceton und Chloroform von 100° Anfangstemperatur.

Nachdem man das Kühlwasser in Gang gebracht und den mit einem kleinen Schornstein versehenen Bunsenbrenner angezündet resp. den Entwicklungskolben in das auf die angegebene Temperatur erhaltene Wasserbad gestellt hat, steckt man die Rohre e des Siedeapparates durch die freie Öffnung des die Sicherheitsrohre tragenden

¹⁾ Will man nur wenige Bestimmungen ausführen und ist man nur im Besitze einer geringen Flüssigkeitsmenge, so genügen ev. 100—125 cm.

Korkes g und verbindet mittels eines Korkes oder eines kurzen Gummischlauches das Ansatzrohr k mit dem Kühlen l

Sobald nun das Lösungsmittel im Entwicklungskolben siedet und die Luft im wesentlichen verdrängt ist, wird sich der die Rohre e passierende Dampf kondensieren, und gleichzeitig wird die Temperatur der Flüssigkeit in a schnell steigen, bis sie schließlich einen konstanten Wert erreicht hat. Es ist ratsam, die Temperatur jede viertel Minute abzulesen und aufzunotieren, damit man aus den Zahlen den

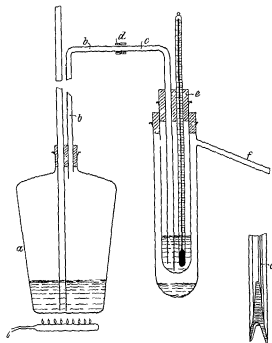


Fig. 174 und 175

Gang der Temperatur ersehen kann und sich betreffs der Konstanz nicht täuscht

In der Regel ist die Konstanz in 2–6 Minuten, vom Beginn der Kondensation an gerechnet, erreicht. Man unterbricht den Versuch, wenn etwa während $1\frac{1}{2}$ Minuten kein Temperaturunterschied abgelesen wurde.

Es ist zu empfehlen, bei der Kürze der Zeit, welche ein Versuch erheischt, denselben zur Kontrolle zu wiederholen, besonders wenn man nach dieser Methode noch wenig gearbeitet hat, oder ein noch nicht verwendetes Lösungsmittel benutzt. Man gießt dann die in sämtlichen Gefäßen befindlichen Flüssigkeitsmengen zu dem noch nicht gebrauchten Lösungsmittel, schüttelt durch, füllt und setzt den

Apparat genau wie beim ersten Male in Tätigkeit. Man versäume hierbei nicht, die alten Tonstückchen durch neue zu ersetzen. Bei Anwendung von Wasser als Lösungsmittel wird der nicht über die Hälfte mit destilliertem Wasser gefüllte Kupferkessel a der Fig. 174 durch direktes Erhitzen in beständigem, nicht allzu starkem Sieden erhalten. Will man den Versuch unterbrechen, so entfernt man ihn mittels eines Gummischlauches d und durch eine Klammer am Stativ befestigten Siedeapparat.

Vorausgesetzt, daß man richtig gearbeitet, und daß der Barometerstand sich in dieser kurzen Zeit nicht geändert hat, wird man denselben Wert für die Siedetemperatur finden.

Ist nun also der Siedepunkt des reinen Lösungsmittels mit Sicherheit bestimmt, so gießt man wieder sämtliches Lösungsmittel zusammen, füllt und setzt den Apparat genau, wie oben beschrieben, in Tätigkeit, nur daß man in das Siedegefäß a (Fig. 173) die bereits vorher in einem Glasrohrchen auf Milligramme genau abgewogene Menge Substanz schüttet und mit der betreffenden Menge Lösungsmittel die dem Rohrchen noch anhaftenden Substanzteilchen in das Siedegefäß hineinspült. Man beobachtet wieder die Temperaturen, womöglich jede $\frac{1}{4}$ Minute, und unterbricht den Versuch, sobald man dreimal nacheinander dieselbe Temperatur abgelesen hat, indem man die Verbindung mit dem Kühler löst, das Glasrohr e aus dem Kork e herauszieht und das äußere Gefäß i nebst dem Pfropfen h entfernt. Mit zwei kleinen bereit liegenden Gummipfropfen verschließt man die Öffnung b sowie das freie Ende der Rohre e und wägt den äußerlich gesäuberten, an einer Drahtschlinge aufgehängten Apparat einschließlich Glasrohr und Thermometer auf einer Trierewage auf Zentigramme genau.

Man reinigt hierauf den Apparat, meist durch Ausspülen mit Alkohol und Äther, trocknet und wägt ihn, in derselben Weise aufgehängt, nebst den Gummipfropfen.

Subtrahiert man von dem Gewichte der Lösung, d i der Differenz beider Wägungen, das Gewicht der Substanz, so resultiert das Gewicht des Lösungsmittels, und es ist leicht, die in 100 g Lösungsmittel gelöste Menge Substanz zu berechnen. Dieser Prozentgehalt, mit der für jedes gewöhnliche Lösungsmittel berechneten Konstante multipliziert und durch die Siedepunkterhöhung dividiert, ergibt das gefundene Molekulargewicht.

Die Methode ist sehr rasch ausführbar, was die weiteren Vorteile hat, die Bestimmung von der Berücksichtigung einer Änderung des Barometerstandes unabhängig zu machen und leicht zersetzliche Substanzen zu schonen.

Weiter ist der benutzte Apparat leicht und billig herstellbar und seine Handhabung die denkbar einfachste. Er gestattet eine bequeme und schnelle Reinigung.

Diesen Vorteilen des Verfahrens stehen nun wenige Nachteile gegenüber. Ein Versuch erfordert das Vorhandensein einer großen Menge Lösungsmittel, wenn auch der Verbrauch kein wesentlich bedeutender ist als bei der Beckmannschen Methode. Hat man eine große Zahl von Bestimmungen in demselben Lösungsmittel oder Versuche in wässriger Lösung auszuführen, so kommt dieser Nachteil nicht in Betracht.

Auf den ersten Blick hin mag es als eine wenig angenehme Eigenschaft dieses Verfahrens angesehen werden, daß ein Fortsetzen des Versuches durch wiederholtes Hinzufügen von Substanz unmöglich ist. Da nun aber in äußerst kurzer Zeit und mit geringer Mühe ein neuer Versuch angesetzt ist, außerdem die Übereinstimmung zweier neu angesetzter, voneinander vollständig unabhängiger Versuche noch die Sicherheit erhöht, so ist auch dieser Mangel nicht sehr fühlbar.

Dagegen darf nicht aus dem Auge gelassen werden, daß die Methode versagt, wenn die gelöste Substanz mit dem Dampfen des Lösungsmittels flüchtig ist ¹⁾

2. Modifikation des Landsbergeischen Verfahrens von Mac Coy ²⁾

Schon Walker und Lumsden ³⁾ haben vorgeschlagen, das Gefäß mit dem Lösungsmittel zu graduieren, und das Volum der Flüssigkeit zu messen, statt dieselbe zu wiegen, ein Vorgang, der nach Beckmann ⁴⁾ sehr wohl statthaft ist. Diese Abänderung wird auch von Mac Coy akzeptiert. Bei dem Landsbergeischen Apparate wirkt die durch Kondensation des eingeleiteten Dampfes immer mehr zunehmende Menge des Lösungsmittels oft störend, weil die Möglichkeit, die Bestimmungen hintereinander mehrmals zu wiederholen, dadurch beschränkt wird. Dies wird hier vermieden. Die beiden Gefäße A und B sind von Glas. Das kleinere A, in welchem das Thermometer angebracht ist, ist 20 cm lang und 2,7 cm weit. Sein unterer Teil ist von 10–35 ccm graduert. Es hat ein enges Rohr a, das 7,5 cm vom offenen Ende entfernt, nach außen mündet. Es ist an seinem unteren Ende b geschlossen und mit fünf kleinen Löchern durchbohrt. Ein zweites Rohr c ist 2,5 ccm von der oberen Mündung von A entfernt angebracht und führt zum Liebig'schen Kühler C. Der Mantel B ist 22 cm lang, 4 cm weit und am unteren Ende etwas ausgebaucht. Er trägt 7 cm von der Mündung entfernt ein kurzes Rohr d, das mit Gummischlauch und Quetschhahn verschließbar ist. Zur Ausführung kommen in das innere Rohr 12 bis

¹⁾ Über eine Modifikation des Landsbergeischen Apparates (namentlich für die Verwendung von Eisessig als Lösungsmittel) siehe R. Meyer u. Jaeger, B 86, 1555 (1903).

²⁾ Am 28, 353 (1900).

³⁾ Soc 78, 502 (1898). — Siehe über diesen Apparat auch Meldrum u. Turner, Soc 98, 878 (1908).

⁴⁾ Z phys 6, 472 (1890).

16 cm, in den Mantel ca 50 cm des reinen Lösungsmittels und in letzteres einige Tonstückchen, die Flüssigkeit im Mantel wird zum Sieden erhitzt. Der Dampf muß seinen Weg durch das Rohr abnehmen und erhitzt die Flüssigkeit im inneren Gefaße auf ihren Siedepunkt. In ca 5—10 Minuten wird gewöhnlich Konstanz der Temperatur auf 0.001° erreicht. Dann wird zuerst der Hahn bei d geöffnet, hierauf die Flamme entfernt, die Substanz eingeführt, d geschlossen und wieder erhitzt. Man kann so mit derselben Substanz

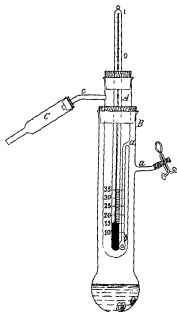


Fig 176

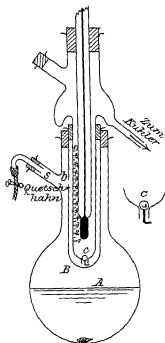


Fig 177

menge sechs oder mehr Bestimmungen bei immer mehr wachsender Verdünnung ausführen, indem nach jeder Bestimmung das Volumen der Lösung abgelesen wird. Gewöhnlich ist die freiwillige Zunahme des Volumens durch jede neue Bestimmung sehr gering. Am größten ist sie beim Benzol, und zwar ca 2.5 cm bei jedesmaligem Erhitzen. Beim Wasser ist sie sehr gering, hier wird nach jeder Ablesung etwas neues Lösungsmittel zugesetzt, um die Verdünnung zu erhöhen.

Smits¹⁾ hat noch einen besonderen Apparat für wässrige Lösungen konstruiert und Rüber²⁾ hat den Apparat nach dem Rückflußsystem umgestaltet. Siehe auch Walther, B 37, 78 (1904).

¹⁾ Proc K Akad Wetensch Amsterdam 3, 86 (1900) — Z phys 39, 415 (1902) — Chem Weekblad 1, 489 (1904)

²⁾ B 34, 1060 (1901)

8. Modifikation des Landsbergerschen Verfahrens von E. B. Ludlam und Young.¹⁾

Die nicht sehr bequeme Versuchsanordnung von Rüchert haben Ludlam und Young in folgender Weise modifiziert

Der Apparat (Fig 177) besteht aus dem verthalsigen Kolben A von 300 ccm Inhalt, welcher bei S einen Tubus zum Einfüllen der Siedeflüssigkeit besitzt. In dem Halse ist mittels eines Korkes das mit einem seitlichen Loche b versehene Rohr B von 10 cm Länge und 2,6 cm Durchmesser befestigt, in welches wiederum das graduierte Rohr C mittels Kork eingesetzt wird. C besitzt unten ein kleines Loch, welches durch ein Ventil, bestehend aus einer Glaskugel mit angeschmolzenem und rechtwinkelig umgebogenem Platindrahte, geschlossen wird.

Am oberen weiteren Ende von C befindet sich ein seitliches Rohr zum Einbringen der Substanz, ein ebensolches, welches zum Kühler führt, und eine sackartige Ausbuchtung zur Aufnahme der sich im oberen Teile des Rohres kondensierenden Flüssigkeit. Der Dampf der in A siedenden Flüssigkeit geht durch b in den Raum zwischen B und C und durch das separat vergrößert gezeichnete Ventil nach C, die sich hier ansammelnde Flüssigkeit kann wegen des Ventils nicht nach B zurückfließen. C ist stets durch einen doppelten Dampfmantel vor Ausstrahlung geschützt.

Ausführung der Bestimmung

Man bestimmt zunächst den Siedepunkt des reinen Lösungsmittels und führt dann die zu untersuchende Substanz durch das obere seitliche Rohr in C ein.

Sobald das Maximum der Temperatur erreicht ist, liest man den Stand des Thermometers ab, zieht letzteres durch den Kork hindurch über den Spiegel der Flüssigkeit empor und liest das Volumen der Flüssigkeit in C ab, während man das Sieden der Flüssigkeit in A einen Augenblick unterbricht, indem man durch den Quetschhahn Luft eintreten läßt.

Man kann diese Bestimmung sofort mehrmals wiederholen und auch eine neue Portion der Substanz in C hineinbringen.

Die mit diesem Apparate ausgeführten Bestimmungen geben sehr gut stimmende Resultate (Fehlergrenze $\pm 7\%$).

4. Apparat von Lehner.²⁾ (Fig 178)

In ein äußeres zylindrisches Glasgefäß A (Dampfentwicklungsgefäß) ist ein zweites, engeres und kürzeres B (Siedegefäß) eingeschlossen, das durch eine im oberen Teile der Wandung eingesetzte und beinahe auf den Boden des Siedegefäßes reichende Rohre C mit

¹⁾ Soc 81, 1193 (1902) — C 1902 (II), 722

²⁾ B 86, 1105 (1903)

dem Dampfentwicklungsgefäß A in Verbindung steht. Dieses Siedegefaß wird an seinem oberen Ende durch einen das Thermometer D tragenden Kork E verschlossen.

Zwischen Kork und Schliff ist eine abwärts gebogene Rohre F eingesetzt, die durch ein Stückchen Schlauch mit einer abwärts führenden Rohre H verbunden werden kann.

Diese wiederum mündet in eine Rohre J, welche, etwas schief gerichtet, im unteren Teile der Wandung des Dampfentwicklungsgefäßes A eingeschmolzen ist, innerhalb desselben, bei K, fast auf den Boden reicht und an ihrem untersten Ende hakenförmig nach oben gekrümmt ist, außerhalb des Gefäßes trägt J eine den Anschluß eines beliebigen Kühlers ermöglichende Erweiterung L.

Ausführung der Molekulargewichtsbestimmung

Zunächst fraktioniert man das gewünschte Lösungsmittel derart, daß man gesondert auffängt, was innerhalb eines vierzigstel Grades übergeht. So genügt z. B. bei Anwendung von Kahlbaums „Aceton für Molekulargewichtsbestimmung“ eine Ausgangsmenge von 300 ccm, um eine Anzahl von geeigneten, d. h. mindestens 40 ccm umfassenden Fraktionen zu erhalten, denn 40 ccm sind für eine Bestimmung ausreichend.

Zur Ausführung des Versuches wird der Apparat mit einem entsprechend geneigten Kühlen durch einen Korkstopfen bei der Erweiterung L verbunden und bei Anwendung von nicht über 80° siedenden Lösungsmitteln senkrecht auf die Ringe eines Wasserbades gestellt.

Hierauf wägt man das innere, trockne Siedegefaß B mit Kork E und Thermometer D und zwei die Öffnungen der Rohren C und F verschließenden Zapfen ab auf Zentigramme ab.

Verwendet werden meist die von Landsberger empfohlenen, in ein zehntel Grad geteilten Thermometer. Bei Anwendung dieser können sie direkt mit gewogen werden, sollten an ihrer Stelle solche gebraucht werden, die ein Mitwagen erschweren würden, so wird Kork mit Thermometer vor jeweiligem Wagen durch einen einfachen Kork ersetzt.

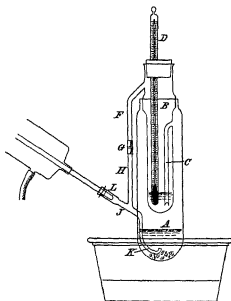


Fig 178

Nun bringt man, um ein gleichmäßiges Sieden zu erzielen, in das äußere Gefäß A einige Tonstückchen oder, wenn es angeht, Chlorkalcium- oder Kalkstückchen und ca 30 ccm einer Fraktion des Lösungsmittels. In das innere Gefäß B gibt man von der gleichen Fraktion so viel Flüssigkeit, als nötig ist, die Quecksilberkugel zu dreiviertel zu bedecken, ca 8—10 ccm.

Es ist zu beachten, daß das Thermometer die Wandung nicht berührt. Dann wird der Apparat durch das Kautschukstück G verschlossen und auf dem Wasserbade erhitzt.

Es empfiehlt sich sehr, den ganzen Apparat mit Asbestpapier zu umwickeln oder in einen Asbestmantel einzubullen, besonders bei Anwendung hoher siedender Lösungsmittel.

Sobald die Flüssigkeit im inneren Gefäße zu sieden beginnt, das Thermometer also annähernde Konstanz zeigt, liest man die Temperatur ungefähr von ein halber zu ein halber Minute genau ab, bis innerhalb zweier Minuten keine Temperaturänderung oder nur eine solche von 0.0005° beobachtet wird. Diese Konstanz wird, bei gut fraktioniertem Lösungsmittel, nach höchstens acht Minuten, meist früher, von Beginn der Ablesungen an gerechnet, erreicht.

Nun löscht man die Flamme aus, schiebt den Apparat vom Wasserbade auf eine bereitgehaltene Unterlage, läßt zirka eine halbe Minute erkalten, hebt Kork mit Thermometer heraus, schüttet vorsichtig aus dem abgewogenen Wageglaschen 0.3—0.7 g Substanz in das innere Siedegefaß B, steckt Kork mit Thermometer wieder hinein, schiebt den Apparat aufs Wasserbad zurück und erhitzt wie früher. Es schadet nicht, wenn eingeschüttete Substanz an der Wandung klebt, sie wird von selbst hinuntergespült.

Das Wageglaschen läßt man nach Entnahme der Substanz noch einige Zeit im Exsiccator offen stehen und wägt es dann genau zurück.

Sobald das Sieden im inneren Gefäße wieder eintritt, liest man wie früher ab. Nach kurzer Zeit wird die Temperatur völlig konstant bleiben. Man läßt nun so lange sieden, bis das Thermometer eben zu sinken beginnt. Findet jedoch ein Sinken des Thermometers nach fünf Minuten langer Konstanz nicht statt, so unterbricht man, ohne weiter zu warten.

Zu diesem Zwecke dreht man die Flamme aus, schiebt den Apparat vom Wasserbade, nimmt das innere Siedegefaß B heraus, verschließt es mit den beiden bereitliegenden Zapfen, läßt abkühlen und wägt auf Zentigramme genau. Die Differenz dieser Wägung und der früheren des leeren Gefäßes, abzüglich der angewendeten Substanzmenge, ergibt das Gewicht des Lösungsmittels.

Da man bei Anwendung dieses Apparates mit einer sehr geringen Menge Flüssigkeit auskommen kann, bietet es auch keine Schwierigkeiten, bei der vorausgehenden Destillation des Lösungsmittels Fraktionen zu erhalten, von denen eine jede beinahe konstanten Siedepunkt hat. Das Thermometer stellt sich daher bei obiger Bestimmung rasch und scharf ein, so daß es auch Ungeübten

nicht schwer fällt, die Siedepunkte vor und nach Zusatz der Substanz mit aller Sicherheit zu bestimmen, was bei Anwendung des Landsbergerschen Apparates nicht eben der Fall ist

Ferner wird durch den Umstand, daß das Siedegefäß bestandig von Dampf umspult und schon dadurch beinahe auf die Siedetemperatur euletzt wird, die Kondensation des durchströmenden Dampfes so sehr vermindert, daß es möglich wird, direkt nach Ablesung des Siedepunktes der Flüssigkeit die Substanz einzuwerfen und sofort die Siedepunkterhöhung zu bestimmen. Dadurch wird nicht nur an Zeit gespart, indem z. B. auch die von Landsberger empfohlene doppelte Bestimmung des Siedepunktes wegfällt, sondern auch an Genauigkeit gewonnen, da es das nämliche Lösungsmittel ist, dessen Siedepunkt vor und nach Zugabe der Substanz in rascher Folge unter gleichen Umständen ermittelt wird

5. Siedeapparate für Heizung mit stromendem Dampfe von Beckmann.¹⁾

Das von den vorgenannten Forschern angestrebte Ziel, durch Anwendung stromenden Dampfes genaue und bequeme Siedepunktbestimmungen auszuführen, kann auch in sehr einfacher Weise durch Modifizieren des Beckmannschen Apparates mit Dampfmantel (Fig 169) erreicht werden. In folgendem ist eine Beschreibung des Apparates (Fig 179 und 180) gegeben

Das Siederohr besteht, entsprechend dem früheren Apparate, aus dem Glasrohr A mit den seitlichen Tuben t_1 zum Einführen der Substanz und t_2 zur Aufnahme des Rückflußrohres K. An das Siederohr ist der Siedemantel G angeschmolzen. Der entwickelte Dampf tritt durch das außen 7 mm weite, unten ausgeflanschte Dampfrohr D bis nahe auf den flachen Boden des Siederohres und wird sich dort zum Teile kondensieren, der nicht kondensierte Dampf gelangt sodann in das Rückflußrohr K und erfährt am Kühler N völlige Verflüssigung. Die entstandene Flüssigkeit kann nun nach Belieben dem Siederohr oder dem Siedemantel zugeführt werden. In der Zeichnung Fig 180 findet ein direktes Rückfließen in das Siederohr statt, in Fig 179 ist durch Drehen des Rückflußrohres bewirkt, daß die Flüssigkeit durch eine Bohrung des Schliffes nach dem am Tubus angeschmolzenen Überlaufrohr E und von da zurück in den Siedemantel gelangt. Hierdurch hat man es ganz in der Hand, das Siederohr rasch mit Flüssigkeit zu füllen oder die Hauptmenge der

¹⁾ Z phys **40**, 144 (1902), **44**, 164 (1903), **53**, 137 (1905), **63**, 210 (1908) — Der Apparat ist durch die Leipziger Firmen O. Pießler, Bruderstraße 39, Goetze, Härtelstraße 4 und Franz Huguershoff, Karolinenstraße 13, zu beziehen — Es ist besonders darauf zu achten, daß der Schliff des Rückflußrohres gut schließt und eine genügend weite seitliche Abtropföffnung besitzt. Der obere Tubus des Siederohres muß so weit nach dem Kühler zu liegen, daß das Thermometer weder das Dampfeinleitungsrohr noch die äußere Wand berührt.

Dampfe den Weg zurück nach dem Siedemantel nehmen zu lassen. Das Siederohr ist zwischen 2 und 5 cm Abstand vom Boden mit Millimeterteilung versehen. Zum Einfüllen von Flüssigkeit in den Siedemantel dient der seitliche Tubus H. Um ein unerwünschtes Zurucksteigen der Flüssigkeit aus dem Siederohr in den Siedemantel unmöglich zu machen, ist durch den Tubus H das Sicherheitsrohr R geführt, welches am unteren Ende aufgebogen ist, damit nicht Dampfblasen hineingelangen. Wird dasselbe aus der in der Figur 179 wiedergegebenen Lage um 180° gedreht, so tritt die äußere

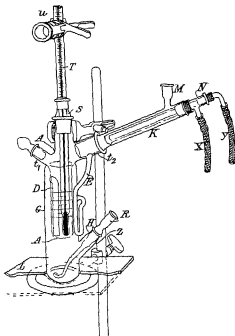


Fig 179

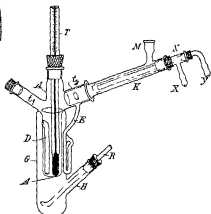


Fig 180

Luft durch eine Öffnung Z des Tubus und eine eingedruckte Rinne am Schliff des Sicherheitsrohres in den Siedemantel. Der so hergestellte Ausgleich des Druckes soll ein bequemerer und sicheres Ablesen am Siederohr ermöglichen. Bezüglich des Kühlers ist noch zu bemerken, daß dessen Kühlrohr N am unteren Ende mit einigen Glaswarzen versehen ist, um ein kontinuierliches Rückfließen der Flüssigkeit herbeizuführen. Das Rückflußrohr K trägt einen seitlichen Tubus M, welcher den Ausgleich mit dem Atmosphärendrucke bewirkt.

Beim Arbeiten mit hygroskopischen Substanzen kann ein kleines Chlorcalciumrohr sowohl an M wie an R zum Schutze vor Luftfeuchtigkeit befestigt werden. Um dem Thermometer stets

dieselbe Stellung im Siederohre zu sichern, ist es (Fig 179) in einem eingeschlifenen Hohlstopfel S mit etwas Asbestpapier befestigt. Ein Aufsteigen des Thermometers auf dem Boden oder ein seitliches Andrücken an Glasteile ist zu vermeiden, da bei empfindlichen Thermometern dadurch der Stand des Quecksilbers beeinflusst wird. Verschiebt man auch noch den Tubus t_1 mit einem Glasstopfel, so kommen Lösungsmittel und Dämpfe nur mit Glas in Berührung.

Wie die Zeichnung erkennen läßt, steht der Siedemantel in dem Ausschnitte einer Asbestpappe L und ruht mit dem Boden auf einem darunter liegenden Drahtnetze. Zweckmäßig schützt man denselben vor direkter Berührung mit Drahtnetz und Flamme durch Aufkleben von etwas Asbestpapier mittels Wasserglas. Auf das enge Anpassen der Asbestpappe ist besonders zu achten, um intensivere Erhitzung vom oberen Teile des Apparates abzuhalten, insbesondere um zu vermeiden, daß im Überlaufrohre E die Flüssigkeit ins Sieden kommt. Die ganze Vorrichtung ruht auf einem Stativringe, während der obere Teil des Siederohres von einer kleinen Stativklammer gefaßt wird.

Will man nicht eine Serie von Bestimmungen der Substanz bei verschiedenen Konzentrationen hintereinander erledigen, so wird die Skala auf dem Siederohre entbehrlich. Kommen nur Substanzen in Betracht, die Kork nicht angreifen, so können die Schlässe S, t_1 und H wegfallen (Fig 180). Als Sicherheitsrohr genügt dann ein einfaches, im Stopfel verschiebbares Glasölchen. Nach Erlangung einiger Übung wird es ganz entbehrt werden können, durch Verschießen nach außen läßt es sich jederzeit ausschalten. Schließlich kann man auch vom Tubus t_1 ganz absehen, wenn man die Unbequemlichkeit nicht scheut, den Innenkühler N wegzunehmen und die Substanz durch das Rückflußrohr K in seiner Stellung von Fig 159 einzuführen. Bei Körpern, die über 100° siedend, wird zweckmäßig der Kühler N mit warmem Wasser gespeist oder fortgenommen. Um bei hoher siedenden Substanzen, wie Phenol und Anilin, die Kondensation zu verringern, umwickelt man den oberen Teil des Apparates mit Asbest oder Glaswolle und heizt mit einem Intensivbrenner.

Ausführung des Versuches

Nachdem man sich überzeugt hat, daß der untere Teil des Apparates fest am Asbestausschnitte anliegt, und durch den Tubus H, bzw. das Sicherheitsrohr R, so viel Lösungsmittel eingefüllt, daß die Menge, 15–30 ccm, ausreichen wird, um auch nach dem Abdestillieren in das Siederohr die untere Öffnung des Sicherheitsrohres R zu verschließen.

Regulierung des Quecksilbergehaltes des Thermometers

Dieselbe kann annäherungsweise im Apparate selbst vorgenommen werden. Die Flüssigkeit wird durch einen geeigneten Brenner zum Sieden erhitzt, so daß die Dämpfe durch D in das Siederohr und weiterhin zum

Kühler gelangen, von wo die kondensierte Flüssigkeit durch E in den Siedemantel zurückgeführt wird (Stellung des Kühlers wie in Fig. 179.) Nachdem sich im Siederohre so viel Flüssigkeit kondensiert hat, daß ungefähr das Quecksilbergefaß davon bedeckt ist, nimmt man die Regulierung des Quecksilbergehaltes in gewöhnlicher Weise vor.

Die im Siederohre angesammelte Flüssigkeit läßt sich jederzeit wieder in den Siedemantel überführen, indem man das Rückflußrohr K so dreht, daß die Öffnung im Schliffe auf die Wand trifft und somit t_2 von E abgeschlossen ist (Stellung Fig. 180.) Wird nun das Sicherheitsrohr R in der aus der Zeichnung (Fig. 179) ersichtlichen Stellung mit dem Finger oder einem Stopfen verschlossen, so tritt bei äußerer Abkühlung des Siedemantels durch Wegnehmen des Brenners und eventuell Daraufblasen von Luft der gesamte Inhalt des Siederohrs A durch D nach dem Siedemantel G über. Hiernach ist es ohne großen Belang, wieviel Flüssigkeit während des Einstellens des Thermometers hinzudestilliert.

Um bei der Drehung des Rückflußrohres K ein Zusammenknicken der Kühlerschlauche zu vermeiden, werden unter Beibehaltung der Stellung des Rückflußrohres, wie in Fig. 158, die Zu- und Abflußrohre (x, y) so weit nach rückwärts gedreht, daß eine Knickung der Schlauche noch nicht stattfindet. Beim Drehen des Rückflußrohres in der Weise, daß die Öffnung auf die Vorderwand des Tubus t_2 trifft (Fig. 180), werden dann die Schlauche ebenfalls nicht geknickt.

Siedepunkt des Lösungsmittels

Unter der Annahme, daß das Siederohr A entleert ist, wird das Lösungsmittel hinendestilliert und, soweit es sich in diesem nicht verflüssigt, vom Kühler durch das Überlaufrohr E in den Siedemantel zurückgeführt. Je nach der Natur des Lösungsmittels dauert es verschiedene lange Zeit, bis das Thermometergefaß mit Flüssigkeit bedeckt ist. Das Sieden soll so lebhaft sein, daß der Apparat bis zum Kühler ganz von Dämpfen erfüllt wird. Will man, wie z. B. bei Wasser, schneller zum Ziele gelangen, so läßt sich dieses sehr einfach durch eine Drehung des Rückflußrohres K und damit verbundenes direktes Zurückleiten des im Kühler kondensierten Lösungsmittels in das Siederohr bewerkstelligen.

Soll eine Reihe von Bestimmungen bei verschiedenen Konzentrationen ausgeführt werden, und will man Ablesungsfehler tunlichst ausschließen, so bestimmt man die Temperatur bei den verschiedenen in Betracht kommenden Flüssigkeitshöhen, ohne an der Stellung des Thermometers etwas zu ändern.

Um eine genaue Ablesung des Standes der Flüssigkeit zu erreichen, unterbricht man das Destillieren durch Entfernung des Brenners und dreht das Sicherheitsrohr R um 180° , so daß die Rinne des Hahnes bei H auf die Öffnung z im Tubus trifft und damit durch Zutritt der äußeren Luft der Atmosphärendruck hergestellt

wird. Die auf dem Siedegefäße A angebrachte Millimeterteilung ist am besten durch eine Handlupe abzulesen.

Nachdem durch Zurückdrehen von K und R sowie durch äußeres Abkühlen unter Daraufblasen von Luft bei gleichzeitigem Verschlusse von R das Lösungsmittel in den Siedemantel zurückgeführt ist, bringt man durch den Tubus t, die Substanz, gewöhnlich in Pastillenform, in das Siederohr A. Darauf destilliert man, analog wie bei der Bestimmung des Siedepunktes des Lösungsmittels, dieses zu der Sub-

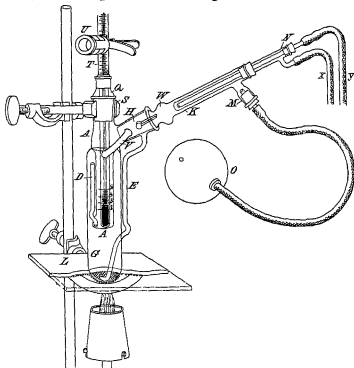


Fig 181

stanz und macht eine Serie von Ablesungen in ungefähr denselben Höhen wie vorher bei der Siedepunktsbestimmung des Lösungsmittels. Die Ablesung ist genau wie beim Lösungsmittel vorzunehmen. Die Füllung des Siederohrs kann man auch hier durch ducktes Zurückleiten der im Kühler kondensierten Flüssigkeit beschleunigen.

Die Temperatureinstellungen erfolgen sehr rasch. Sobald das Lösungsmittel im Siederohr bis auf die gewünschte Höhe gelangt ist, kann sofort abgelesen werden. Angstlichkeit im Ablesen erhöht nur die Unsicherheit. Die Einstellung des Thermometers kann hier nur kurze Zeit konstant bleiben. Zunächst steigt dasselbe durch

Wärmezufuhr auf den Siedepunkt des Lösungsmittels und darüber, entsprechend der durch Lösen der Substanz bewirkten Siedepunkterhöhung. Durch Hinzudestillieren von Lösungsmittel wird die Lösung

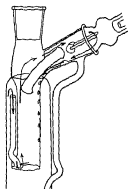
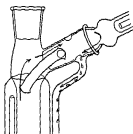
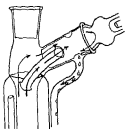


Fig 182—184

die Flüssigkeit aus dem Siederohr in den Dampfentwickler zurückzuführen. Man braucht nur mittels des Gummiballs O wiederholt

verdünnen, und die Temperatur geht zurück. Wie lange Zeit das Thermometer zum Anwärmen erfordert, ergibt sich gelegentlich der Siedepunktsbestimmung des Lösungsmittels. Ohne Berücksichtigung dieser Verhältnisse wurden durch Beobachtung einer scheinbaren Konstanz, die eintreten mußte, wenn das Thermometer durch Anwärmen ebenso rasch steigt, wie es durch Verdünnung der Lösung fällt, Fehler gemacht werden können.

Eine Serie von drei Versuchen ist gewöhnlich innerhalb 5 bis 15 Minuten erledigt.

Beckmann hat übrigens¹⁾ den Apparat auch noch weiter vereinfacht und widerstandsfähiger gemacht (Fig 181). Die Tuben sind bis auf diejenigen zur Aufnahme des Seitenkühlers und des Thermometers besetzt. Das Einwerfen der Substanz hat durch den Thermometertubus zu geschehen. Für den Druckausgleich zwischen Dampfmantel und Atmosphäre wird bei der Niveauablesung durch das zum Kühltubus führende Verbindungsrohr V gesorgt. Das Kühltubus K, welches in den Tubus H eingeschliffen ist, besitzt drei Bohrungen, von denen die weiter nach dem Siederohr zu liegende ausschließlich dazu dient, den Druckausgleich durch V zu bewirken in einer Stellung, wo die Flüssigkeit aus dem Kühler nur durch eine der beiden anderen Bohrungen in den Dampfmantel zurückfließen kann (Fig 182). Durch Drehung des Kühltubus kann man auch unter Abschluß von V die Verbindung mit dem Ablaufrohr E herstellen (Fig 183), und schließlich läßt sich durch Drehung des Kühltubus ein Verschuß aller Bohrungen herbeiführen, wodurch ein direkter Rückfluß in das Siederohr veranlaßt wird (Fig 184). In dieser Stellung ist es auch jederzeit leicht,

¹⁾ Z. phys. 58, 137 (1905)

kleine Anteile Luft in das Siederohr einzupressen, während man zur Vorsicht den Schliffstopfel Q niedergedrückt. Um ein vollständiges Abfließen der kondensierten Flüssigkeit durch das Ablaufrohr E zu sichern, sind auf dem Wege vom Kühler zu den oberen Bohrungen der Schlifffläche Führungsstäbchen aus Glas angeschmolzen und die Bohrungen etwas nierenförmig gestaltet. Da bei hochsiedenden Flüssigkeiten leicht geringe Mengen Wasser vorweg destillieren, ist die Wulst W angebracht, in welchem sich dieselben vor dem Zurückfließen mit heißem Lösungsmittel mischen müssen. Die Kühler-

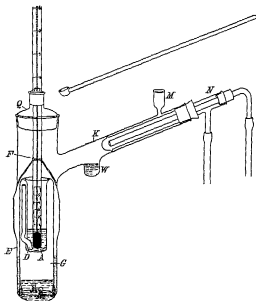


Fig 185

schlauche X und Y sind so befestigt, daß sie dem Drehen des Kühlrohrs nicht im Wege sind und auch keinen Knick bekommen können, wenn sie nicht allzu dünnwandig genommen werden. Alles übrige ist aus dem Vergleiche mit dem früheren Apparate verständlich. Das Entleeren und Reinigen des Apparates bietet keine Schwierigkeit, da der Dampfentwickler beim Ablassen der Flüssigkeit durch V eine Luftzufuhr durch das Ablaufrohr E hat.

Mit Berücksichtigung der mitgeteilten Änderungen sind die Versuche wie bei den früher beschriebenen Modifikationen auszuführen. Werden die Apparate vom Glasbläser gut gekühlt, so halten sie Temperaturen bis zu 200° gut aus. Immerhin ist es zweckmäßig, die Schmelzstellen vor einem zu schroffen Temperaturwechsel zu bewahren.

Das neueste,¹⁾ von Beckmann in Hinblick auf einen von Eijkman konstruierten Apparat modifizierte Modell für die Dampfstrommethode unter Benutzung hochsiedender Lösungsmittel ist folgendermaßen eingerichtet (Fig 185)

In dem verkürzten, oben verschlossenen und mit seitlichem Kühltubus versehenen Dampfentwickler E ist der aus Siederohr A und Glasglocke G bestehende Teil so eingesetzt, daß er auf dem Boden des Dampfentwicklers ruht. Direkte Berührung von Glas mit Glas wurde natürlich leicht zu Sprüngen führen. Dieser Gefahr ist aber dadurch begegnet, daß, wie die Figur zeigt, in dem unteren Teile des Dampfmantels Ösen angebracht sind, in welchen Schleifen aus langfaserigem Asbest befestigt werden. Dadurch ruht die Dampf-glocke nur auf Asbest, und selbst bei hochsiedenden Flüssigkeiten, wie konzentrierte Schwefelsäure, hat sich nie eine Neigung zur Ausbildung von Sprüngen im Boden des Dampfentwicklers bemerkbar gemacht. Um ein Rückfließen kondensierter Flüssigkeit in das Siederohr nach Möglichkeit auszuschalten, wird darauf gesehen, daß von der Vereinigungsstelle von Siederohr mit Dampf-glocke diese sofort nach außen abfällt. Durch einen Kunstgriff gelingt es auch, die am Thermometer kondensierte Flüssigkeit in den Dampfentwickler abzuleiten. Man braucht nur über dem Siederohre bei F eine Schleife von langfaserigem Asbest anzubringen. Durch das Dampfrohr D und die im Siederohre vorhandene Flüssigkeit können Dämpfe aus der Dampf-glocke nur hindurchtreten, wenn in dieser genügend Druck vorhanden, d. h. wenn genügend Flüssigkeit in den Dampfentwickler übergetreten ist. Der Schliffstopfen Q braucht nicht genau eingepaßt zu sein, da die Kondensation von Flüssigkeit für genügenden Schluß sorgt. Das Rückflußrohr K ist wieder mit der Warze W versehen, um die häufig bei hochsiedenden Lösungsmitteln anfangs aufdestillierenden Wassertropfen unschädlich zu machen, welche beim direkten Zurückfließen Sprünge verursachen könnten.

Das Ablesen des Niveaus im Siederohre ermöglicht eine Millimeter-skala aus Milchglas, welche im unteren Teile des Thermometers eingeschlossen ist. Nach dem Wegziehen oder Klebziehen des mit Zündflamme versehenen Brenners hört das Sieden auf, und es ist leicht für eine Ablesung konstantes Niveau zu erhalten. Zuruckstegen in den Dampfentwickler findet nicht statt, da schon vorher ein Druckausgleich durch die Locher am unteren Rande der Dampf-glocke herbeigeführt wird.

In den Dampfentwickler bringt man 40—50 ccm Lösungsmittel, auch das Siederohr wird mit ca. 5 ccm Lösungsmittel beschickt. Die geringe Flüssigkeitszunahme im Siederohre bietet eine Reihe von Vorteilen. Man kann den Temperatenausgleich des Thermometers sich vollziehen lassen, ohne auf den Apparat achten und eine zu starke Füllung des Siederohrs befürchten zu müssen, sodann fällt die mit

¹⁾ Z. phys. 53, 143 (1905)

der Flüssigkeitszunahme Hand in Hand gehende Temperatursteigerung fort, und es ist ein ruhigeres Beobachten der Temperatur möglich. Schließlich kann auch die Niveaublesung nicht so leicht durch nachlaufende Flüssigkeit fehlerhaft werden. Nach Bestimmung des Siedepunkts des Lösungsmittels in früher angegebener Weise wird die Substanz gewöhnlich mittels eines Glaslofels, welcher durch den Kuhlertubus geschoben wird, in das Siederohr entleert. Die Kondensation von Lösungsmittel an dem Löffel spült auch die letzten Reste der Substanz weg. Selbstverständlich hat der Lösungsvorgang Kondensation von Flüssigkeit und Veränderung des Niveaus zur Folge, und es ist unmöglich, einen Dampfstromapparat zu konstruieren, bei welchem sich, wie bei dem Apparate für direktes Sieden, völlig konstant bleibendes Niveau erhalten läßt.

Nach Ablesung des Siedepunkts der Lösung und des Niveaus kann man neue Substanz einführen und eine zweite Siedepunktbestimmung machen. Meist empfiehlt es sich aber, nur eine Bestimmung auszuführen und die Menge des Lösungsmittels durch Wägung festzustellen, indem man es mit einer fein ausgezogenen Pipette in ein tarirtes Kolbchen überführt.

Vergleichende Versuche mit einem Apparate für direktes Heizen und diesem Stromapparat mit Dampflocke haben ergeben, daß bei richtiger Ausführung und relativ niedrig siedenden Lösungsmitteln übereinstimmende Werte zu erhalten sind.

Bestimmung der Konzentration

Am einfachsten wird die Konzentration auf Gramm Substanz in 100 ccm Lösung bezogen. Um bei beliebigem Thermometerstande zu erfahren, welchem Volum die abgelesenen Mengen entsprechen, läßt man, während das Thermometer in derselben Stellung wie bei der Bestimmung belassen wird, bei gewöhnlicher Temperatur aus einer Burette Wasser oder eine beliebige Flüssigkeit durch den Tubus in das leere Siederohr A bis zu den früheren Ablesungen einfließen. Die Ablesungen an der Burette ergeben die in Anrechnung zu bringenden Kubikzentimeter. Als Siedepunktkonstanten werden in diesem Falle die auf Seite 377 angegebenen benutzt, die durch Division der auf 100 g Lösungsmittel bezogenen Konstanten durch das beim Siedepunkt bestimmte spezifische Gewicht ermittelt sind.

Wird wiederholt der gleiche Apparat mit demselben Thermometer gebraucht, so genügt eine Ausmessung des Apparates für verschiedene Versuche. Wenn das Thermometer mittels Schliffstopfens S in den Apparat eingeführt ist, kann sich an seiner Stellung nichts ändern.

Ist die auf 100 ccm bezogene Konstante des Lösungsmittels nicht bekannt, wohl aber die auf 100 g Lösungsmittel bezogene, so läßt sich die Umrechnung leicht bewerkstelligen, indem man das im Siederohr erhitzte Lösungsmittel nach Ablesung des Flüssigkeitsstandes und Wegnahme des Thermometers mittels Pipette aufsaugt, in ein

tarirtes Kolbchen bringt und wägt. Das spezifische Gewicht beim Siedepunkte des Lösungsmittels, welches sich durch Division von Gewicht durch Volum in dieser Weise sehr bequem ergibt, wird zur Umrechnung verwendet. Man begeht auch keinen großen Fehler, wenn statt des Lösungsmittels die am Schlusse der Versuchsserie im Siedrohr verbleibende verdünnteste Lösung zu vorstehender Bestimmung des spezifischen Gewichts benutzt wird.

Zur Ermittlung der genauen Siedepunkterhöhungen trägt man zweckmäßig die beobachteten Siedetemperaturen des Lösungsmittels und den entsprechenden Flüssigkeitsstand auf der Ordinaten-, bzw. Abszissenachse eines Koordinatensystems auf. Die zu ziehende Kurve ergibt die Temperatursteigerungen für jeden Flüssigkeitsstand des Lösungsmittels, welche für die Berechnung der Siedepunkterhöhungen der Lösung in Abzug zu bringen sind. Eine Berücksichtigung dieser Korrektur erscheint um so mehr geboten, als gerade bei den verdünnteren Lösungen, welche nur geringere Siedepunkterhöhungen ergeben, der temperaturerhöhende Einfluß des Flüssigkeitsdruckes in erhöhtem Maße, besonders bei spezifisch schweren Flüssigkeiten, zur Geltung kommt.

Modifikationen dieses Apparates

Eijkman, *J. chim. phys.* **2**, 47 (1904)

Rupp, *Z. phys.* **58**, 693 (1905)

Einen Apparat zur Siedepunktsbestimmung leicht flüchtiger Substanzen hat Oddo beschrieben ¹⁾

C. Berechnung des Molekulargewichtes.²⁾

Wird mit

M das gesuchte Molekulargewicht,

K die molekulare Siedepunkterhöhung für 100 g Lösungsmittel (Siedekonstante),

g das Gewicht der angewandten Substanz,

Δt die beobachtete Siedepunkterhöhung und

G das Gewicht des Lösungsmittels bezeichnet, so ist

$$M = K \frac{100 \text{ g}}{G \Delta t}$$

Die Konstante K kann auf verschiedene Weise ermittelt werden,³⁾ am einfachsten findet man sie aus einer Siedepunktsbestimmung mit einer Substanz von bekanntem Molekulargewichte

Berechnen läßt sie sich⁴⁾ nach der Formel

$$K = MT_0 / (475 \log T_0 - 0.007 T_0)$$

¹⁾ Oddo, *Gazz.* **82** (II), 123 (1902)

²⁾ Beckmann u. Arrhenius, *Z. phys.* **4**, 532, 550 (1889)

³⁾ Beckmann, Fuchs u. Gernhardt, *Z. phys.* **18**, 473 (1895) — Siehe auch Kauffler und Karier, *B.* **40**, 3265 (1907)

⁴⁾ Tinkalotos, *C. r.* **144**, 1104 (1907)

Tabelle einiger Siedekonstanten

	Siede- punkt	Konstante (= mol Siede- punkterhöhung für 100 g Lösungsmittel)	Konstante (= mol Siedepunkterhöh für 100 cem Lösung)
Aceton	56°	17.1	—
Äthylacetat	77°	26.8	—
Äthyläther	35°	21.1	30.3
Äthylalkohol	78°	11.5	15.6
Amessensaure	99°	24.0	—
Anilin	184°	32.2	36.0
Benzol	79°	26.1	32.0
Buttersäure	163°	39.4	—
Chloroform	61°	36.6	26.0
Chinolin	240°	57.2	—
Dimethylanilin	192°	48.4	—
Essigsäure	118°	25.3	—
Methylalkohol	66°	8.8	—
Nitrobenzol	209°	50.1	—
Phenol	183°	30.4	32.2
Propionsäure	141°	35.1	—
Schwefelkohlenstoff	46°	23.5	—
Wasser	100°	5.2	5.4

D. Wahl des Lösungsmittels.

Das möglichst geringste¹⁾ Lösungsmittel muß einen Siedepunkt besitzen, der mindestens 140° unter demjenigen der zu untersuchenden Substanz liegt.

Betreffs der assozierenden Kraft der sauerstofffreien Lösungsmittel gilt das S 346f Mitgeteilte.

Man wählt womöglich Lösungsmittel mit hoher Konstante

4 Molekulargewichtsbestimmung durch Dampfdruckmessung unter dem Mikroskope

Barger, Soc 85, 286 (1904), 87, 1042 (1905) — B 37, 1754 (1904)

Bergei und Ewins, Soc 87, 1756 (1906)

Pyman, Soc 91, 1230 (1907)

5 Molekulargewichtsbestimmung aus der Dampfdruckerniedrigung

Zu Messung der Dampfdruckerniedrigung kann man entweder²⁾ den Beckmannschen Siedeapparat mit einer Pumpe, einem Windkessel und Manometer verbinden und den Druckunterschied messen, welcher erforderlich ist, um Lösung und Lösungsmittel auf den gleichen Siedepunkt zu bringen, oder man macht von der Erfahrung

¹⁾ Beckmann, Fuchs u Gernhardt, Z phys 18, 473 (1896) — Beckmann, Z phys 21, 251 (1896) — Z anorg 51, 237 (1906)

²⁾ Noyes u Abbot, Z phys 28, 63 (1897)

Gebrauch, daß die Löslichkeit einer Flüssigkeit in einem indifferenten Gase ihrem Dampfdrucke proportional ist

Nach Ostwald und Walker¹⁾ sowie Will und Bredig²⁾ verfährt man folgendermaßen

Ein konstanter, langsamer Luftstrom wird mittels Aspirators der Reihe nach durch einen Trockenapparat, eine Bleirohrspirale, einen mit der zu untersuchenden Lösung von bekanntem Gehalte angefüllten, gewogenen Neunkugelapparat (ähnlich dem Liebig'schen Kahlapparat), einen zweiten gewogenen, der reines Lösungsmittel (Wasser, Alkohol) enthält, ein kleines, leeres U-Röhrchen und eine mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllte Waschflasche geleitet. Der ganze Apparat wird mittels eines Wasserbades auf konstanter Temperatur erhalten

Bedeutet

m das Molekulargewicht des Lösungsmittels,

s_1 und s_2 die Gewichtsabnahmen der Kugelapparate,

p die Anzahl Gramme gelöster Substanz auf 100 g Lösungsmittel, so ergibt sich das Molekulargewicht M der gelösten Substanz

$$M = \frac{m \cdot p \cdot s_1}{100 \cdot s_2}$$

Die Resultate weichen im Mittel um $\pm 8\%$ von den theoretischen Werten ab

Siehe ferner

Guglielmo, *Acc Linc* (5), 10, II, 232 (1902)

Biddle, *Ann* 29, 341 (1903)

S T Mittler *Diss*, Kiel 1903

Rügheimer, *Ann* 339, 297 (1905)

Perman, *Proc* 87, 194 (1905)

¹⁾ *Z phys* 2, 602 (1888) — Ostwald-Luther, *Physiko chemische Messungen* 308

²⁾ *B* 22, 1084 (1889)

Zweiter Teil

Ermittlung der Stammsubstanz.

Ermittlung der Stammsubstanz.

Die Konstitutionsbestimmung einer Substanz wird wesentlich erleichtert, ja in den meisten Fällen erst ermöglicht, wenn es gelungen ist, dieselbe auf einen Körper von bekannter Konstitution zurückzuführen.

Im großen ganzen dienen hierfür nur zwei Methoden: die Oxydation und die Reduktion, in Spezialfällen können auch andere Verfahren die Zugehörigkeit einer Substanz zu einer bestimmten Klasse von Körpern erweisen, so haben große Gruppen von Verbindungen gewisse gemeinsame Eigenschaften, und man spricht dementsprechend auch von Eiweiß-, Zucker- usw. Reaktionen, von der Cholesterinreaktion u. dgl. und erweitert diese mit mehr oder weniger Erfolg.

Die Anforderungen, welche an die Operationen der Überführung in eine Stammsubstanz gestellt werden müssen, sind: möglichste Durchsichtigkeit der Reaktion, die also gestatten soll, die Zwischenstadien des Abbaues zu verfolgen, und wenn möglich ein Zurückverwandeln in das Ausgangsmaterial, also eine partielle Synthese ermöglichen soll, ferner Einwandfreiheit, d. h. Gewähr dafür, daß nicht durch die Operationen eine einschneidende Änderung des Aufbaues des Moleküls (Umlagerungen, Kondensationen) erfolgt sei, und endlich muß man trachten, das Kohlenstoffskelett des zu untersuchenden Körpers möglichst intakt zu lassen.

Die zunehmende Erkenntnis, daß viele bis dahin als harmlos angesehene Reaktionen zu Umlagerungen Veranlassung geben können, haben namentlich die Zahl der als Oxydationsmittel in Betracht kommenden Reagenzien sehr eingeschränkt und uns überhaupt gelehrt, nicht mit aller Bestimmtheit den Resultaten eines solchen Abbaues zu trauen, zwingen uns auch andererseits, alle Umstände, welche derartigen Fehlern Vorschub leisten, wie übermäßig hohe Temperaturen und allzu stürmisch verlaufende Reaktionen tunlichst zu meiden.

Erstes Kapitel

Abbau durch Oxydation.

Die Oxydation wird namentlich zur Lösung folgender Aufgaben verwendet

- Verwandlung von Seitenketten $C \quad C \quad C$ in $COOH$
 - Spaltung ungesättigter Substanzen an der Stelle der doppelten oder dreifachen Bindung
 - Überführung primärer oder sekundärer Alkohole in Aldehyd und Saure resp in Keton
 - Spaltung von Ketonen
 - Verwandlung von Ketonen $RCOCH_3$ in Sauren $RCOOH$
 - Überführung von Oxyssäuren in Aldehyde resp Ketone
 - Dehydrogenieren von cyclischen Verbindungen
 - Umwandlung von Saureamiden in primäre Amine
 - Ersatz der Sulfogruppe aromatischer Verbindungen durch Hydroxyl
-

Erster Abschnitt

Allgemeine Bemerkungen über die Oxydationsmittel.

1 Übermangansäure

Wenn Gefahr vorliegt, daß mit der Oxydation Umlagerungen einhergehen könnten, darf durchaus nicht in saurer Lösung oxydiert werden ¹⁾

Namentlich für die Terpenreihe und ähnliche Substanzklassen ist dann nur eine Oxydation in neutraler oder schwach alkalischer Lösung mit Chamaleonlösung statthaft ²⁾

¹⁾ Beispiel von Umlagerungen durch Chromsäure Demjanow und Dojarenko, B 41, 43 (1908), Ch Ztg 32, 490 (1908), durch Persulfat Kumagai und Wolfenstein, B 41, 297 (1908) — Siehe auch S 455

²⁾ Tiemann und Semmler, B 28, 1345 (1895) — Semmler, B 24, 3122 (1901), 86, 1033 (1903) — Windaus, B 39, 2008 (1906)

Leider scheint, nach einer Beobachtung von Wallach¹⁾, auch dieses Verfahren keine absolute Sicherheit gegen Umlagerungen zu gewahren

Man verwendet gewöhnlich Kaliumpermanganat, seltener, wenn es darauf ankommt, keine anorganischen Salze ins Filtrat zu bekommen, Calcium-²⁾, Barium-³⁾, Magnesium-⁴⁾, Silber- oder Zinkpermanganat⁵⁾. Das Permanganat wird meist in wässriger Lösung, oftmals auch nach Sachs⁶⁾ erfolgreich in Acetonlösung oder in Eisessig angewendet

Gelegentlich benutzt man auch andere Solvenzien, wie Salpetersäure⁷⁾ oder Alkohol⁸⁾, die sich dann auch ihrerseits an der Oxydationswirkung beteiligen können

Soll die Heftigkeit der Reaktion gemäßigt werden, so löst man die Substanz in einem Medium, das sich mit dem Permanganat nicht mischt, wie Äther, Benzol⁹⁾, Ligrom¹⁰⁾, oder man trägt das Permanganat in kleinen Portionen als festes Pulver ein¹¹⁾

Der bei der Oxydation in saurer Lösung entstehende Braunstein halt oftmals hartnäckig Substanz, namentlich Polycarbonsäuren (aber auch Kohlenwasserstoffe)¹²⁾ zurück und muß daher oftmals mit Wasser oder einem entsprechenden Lösungsmittel ausgekocht werden

Damit der Braunstein, der namentlich beim wiederholten Kochen teilweise kolloidal durchs Filter zu gehen Neigung hat, zurückgehalten werde, setzt man einen passenden Elektrolyten, meist Soda, zur Waschlöslichkeit¹³⁾

Hat man Grund zur Annahme, daß sich mit dem Braunstein schwer lösliche Oxydationsprodukte ausgeschieden haben, so bringt man ihn durch Einleiten von Schwefeldioxyd in Lösung. Ebenso gut kann man natürlich ein schwefeligsäures Salz zusetzen und dann ansäuern, oder man löst den Braunstein durch Erwärmen mit Oxalsäure und verdünnter Schwefelsäure¹⁴⁾

¹⁾ Ann 358, 293 (1907) — Siehe auch S. 408

²⁾ Ullmann und Uzbachian, Ch Ztg 26, 189 (1902) — B 86, 1797 (1903)

³⁾ Litterscheid, Arch 238, 208 (1900) — Steudel, Z physiol 82, 241 (1901) — Benech und Kutscher, Z physiol 82, 279 (1901) — Zickgraf, B 35, 3401 (1902)

⁴⁾ Prileschajew, Russ 39, 769 (1907)

⁵⁾ Guareschi, Ann 222, 305 (1883)

⁶⁾ B 34, 497 (1901) — Harries und Pappas, B 34, 2979 (1901) — Harries und Schauwecker, B 34, 2987 (1901) — Béhal, Fr P 349898 (1901) — D R P 115516 (1901) — Michael und Leighton, J pr (2) 68, 521 (1903) — Loncha, B 41, 1712 (1908)

⁷⁾ Rupp, B 29, 1625 (1896)

⁸⁾ Rüber, B 37, 3120 (1904), 41, 2412, 2415 (1908)

⁹⁾ Windaus, Arch 246, 131, 142 (1908)

¹⁰⁾ Wienhaus, Diss, Göttingen 1907, S. 56

¹¹⁾ Semmler, B 24, 3821 (1891) — Knorr, Ann 279, 220 (1894) — Wolff, B 28, 71 (1895) — D R P 102893 (1899)

¹²⁾ Wienhaus, Diss, Göttingen 1907, S. 36

¹³⁾ Beyer, Ann 245, 139 (1888)

¹⁴⁾ Phillips, Diss, Göttingen 1901, S. 23

Überschüssiges Permanganat entfernt man durch vorsichtigen Zusatz von Formaldehyd, weniger gut von Ameisensäure oder Methylalkohol

Will man in dauernd neutraler Lösung arbeiten, so leitet man während der Oxydation einen Kohlendioxidstrom ein, oder man setzt, was noch weit rationeller ist, der Lösung Magnesiumsulfat¹⁾ zu, das sich mit dem entstehenden Alkali nach der Gleichung



umsetzt. Das unlöslich ausfallende Magnesiumhydroxyd entfaltet dann keine alkalischen Wirkungen.

Ähnlich wirkt Aluminiumsulfat

2 Chromsaure

Man benutzt als Oxydationsmittel entweder das Chromsaureanhydrid, das in Eisessig oder in verdünnter, seltener in konzentrierter²⁾ Schwefelsäure gelöst angewandt wird, oder man sauert die wässrige Lösung eines chromsauren Alkalis mit Schwefelsäure³⁾ oder Essigsäure an.

Natriumbichromat ist in Wasser sehr leicht und auch in Eisessig genügend löslich, gestattet also, in konzentrierten Lösungen zu arbeiten.

Orthoverbindungen werden im allgemeinen von Chromsaure viel leichter verbrannt als ihre Isomeren, doch ist die früher von Fittig¹⁾ aufgestellte These, daß mit diesem Oxydationsmittel Orthoverbindungen überhaupt nicht ohne tiefere gehende Zerstörung oxydierbar seien, nicht aufrechtzuerhalten²⁾.

Oxydierende Acetylierung

Das nachfolgende Verfahren hat zwar zu Konstitutionsbestimmungen nicht dieselbe Wichtigkeit wie sein Gegenstück, die reduzierende Acetylierung³⁾, verdient aber doch eine spezielle Erwähnung.

Werden aromatische Kohlenwasserstoffe mit Methylgruppen als Seitenketten bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid, Eisessig und Schwefelsäure mit Chromsaureanhydrid oxydiert, so werden die allerseltensten Oxydationsprodukte entstehenden Aldehyde in Form ihrer

¹⁾ Thiele, B 28, 2599 (1895) — D R P 94629 (1897) — Lassar Cohn, B 32, 683 (1899)

²⁾ D R P 127325 (1902)

³⁾ Daß ein Schwefelsäurezusatz zur Essigsäure unter Umständen von aus schlaggebender Bedeutung sein kann, haben E und O Fischer, B 37, 3356 (1904) gezeigt

⁴⁾ Z f Ch (2) 7, 179 (1871)

⁵⁾ Remsen Am 1, 36 (1879) — D R P 109012 (1899)

⁶⁾ S 431

Acetylđerivate fixiert und vor einer weiteren Zerstörung durch das Oxydationsgemisch bewahrt¹⁾)

Zur Darstellung des Terephthalaldehyds werden z. B. 100 g Essigsäureanhydrid, 50 g Eisessig, 15 g Schwefelsäure und 33 g p-Xylol unter Turbinieren mit überschüssigem Chromsäureanhydrid (10 g) 4—5 Stunden lang bei 5—10° oxydiert. Durch Eingießen in Wasser erhält man 5,5 g Tetraacetat, das durch Salzsäure zersetzt und durch Wasserdampfdestillation in reinen Aldehyd übergeführt werden kann.

Zur

Isolierung der Reaktionsprodukte nach der Oxydation mit Chromsäure

muß, falls das entstandene Produkt nicht durch Wasserdampfdestillation oder Ausschütteln erhalten werden kann, oder durch Wasserzusatz gefällt wird, das Chrom und meist auch die Schwefelsäure, falls solche zugesetzt worden war, entfernt werden.

Im allgemeinen wird zu diesem Behufe mit Ammoniak übersättigt und gekocht, vom ausgefallenen Chromoxydhydrat abgesaugt, und im Filtrate die Schwefelsäure und eventuell noch vorhandene Chromsäure mittels eines Bariumsulfates oder durch Barythydrat gefällt. Dabei kann das meist als Saure vorhandene organische Reaktionsprodukt mit ausgefällt werden und ist dann durch Auskochen vom Bariumsulfat zu trennen. Oftmals fällt man auch die organische Saure aus der neutralen, Ammoniumsulfat enthaltenden Lösung mittels Kupferacetats oder Sulfats als schwerlösliches Salz (Pyridin- und Chinolincarbonsäuren²⁾).

Da das voluminöse Chromoxydhydrat oftmals viel organische Substanz mitreißt, die nur durch wiederholtes Auskochen extrahiert werden kann, empfiehlt Pinner³⁾ vor der Fällung eine dem Chrom entsprechende Menge Phosphorsäure zuzusetzen, weil man dann beim Neutralisieren Chromphosphat CrPO_4 an Stelle des Hydrates fällt, das viel leichter filtrierbar ist und schon nach einmaligem Auskochen fast nichts mehr zurückhält.

3 Salpetersäure

Salpetersäure kann natürlich nur dann in Frage kommen, wenn die zu oxydierende Substanz nicht leicht nitrierbar ist. Man benutzt sie daher gelegentlich zur Oxydation von Polynitriorkörpern⁴⁾, von Pyridinderivaten⁵⁾, Naphthenen⁶⁾ und deren Derivaten⁷⁾ oder Fettkörpern.

¹⁾ Thiele und Winter, Ann. **311** 355 (1900) — Fr. P. 295 939 (1900) — D. R. P. 121 788 (1901).

²⁾ Siehe auch S. 386.

³⁾ B. **38**, 1519 (1905).

⁴⁾ Tiemann und Judson, B. **3**, 224 (1870) — Hausermann und Martz, B. **26**, 2982 (1893).

⁵⁾ Z. B. Hans Meyer und Turnau, M. **28**, 155 (1907).

⁶⁾ Aschan, B. **32**, 1771 (1899).

⁷⁾ Bouveault und Loequin, Bull. (4) **3** 437 (1908).

Sehr resistente Körper können sogar mit Vorteil mit Salpeterschwefelsäure oxydiert werden ¹⁾

Um die als Oxydationsprodukt erhaltenen Körper (Säuren) zu isolieren, verdünnt man mit Wasser und erhält so oft schon durch die Abscheidung oder man neutralisiert und fällt mittels eines geeigneten Metallsalzes (Kupfer, Blei, Silber, Barium)

Durch wiederholtes Eindampfen auf dem Wasserbade, namentlich rasch auf Salzsäurezusatz (wo dies angängig ist) kann man auch die Salpetersäure vollkommen verjagen

Um sie auf chemischem Wege zu entfernen, setzt man nach Siegfried ²⁾ stark überschüssiges, kalt gefälltes und gut gewaschenes unter Wasser befindliches Bleioxydhydrat zu, wodurch unlösliches basisches Bleinitrat gebildet wird. Das Filtrat wird dann mit Schwefelwasserstoff entbleit. Dieses Verfahren setzt natürlich voraus, daß die Säure kein unlösliches Bleisalz gibt. — Geringe Mengen von Salpetersäure können auch, falls dies sonst statthaft ist, in alkalischen Lösungen durch Zinkstaub zu Ammoniak reduziert werden ³⁾

Über die Verwendung von Nitron siehe S 793

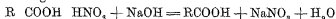
Abscheidung von Pyridincarbonensäuren aus ihren Mineralsäuresalzen und aus ihren Salzen überhaupt

Man pflegt diese Säuren in Form ihrer in der Regel leicht zu reinigenden Salze mit Schwermetallen oder mit Mineralsäuren zu isolieren und führt dann im letzteren Falle (wie bei der Chinaldinsäure) auch noch in Silber-, Blei- oder Kupfersalze über, die namentlich mit Schwefelwasserstoff zerlegt werden

Diese Prozedur ist nicht nur wegen des starken Adsorptionsvermögens der Metallsulfide zeitraubend, mühsam und verlustreich, sondern auch für empfindliche Säuren gefährlich. Endlich werden die Schwefelmetalle, namentlich das Kupfer, zum Teile in kolloidaler, schwer fällbarer Form erhalten

Letzterem Umstande hat Hans Meyer dadurch abgeholfen ⁴⁾, daß er die Fällung in salzsaurer Lösung vor sich gehen läßt. Die so leicht und in sehr reiner Form resultierenden Chlorhydrate sind in allen Fällen, wo eine Isolierung der Carbonsäure nicht notwendig ist, z. B. für die Esterifizierung oder die Chloridddarstellung, vollkommen entsprechend

Will man aber die freien Carbonsäuren darstellen, so kann man ⁵⁾ der Gleichung



nach die einem Äquivalent Säure entsprechende Menge Alkali zusetzen und erhält sogleich die ganze Menge der gesuchten Säure im Zustande

¹⁾ D. R. P. 77559 (1899)

²⁾ B. 24, 421 (1891)

³⁾ Schmiedeberg und Meyer Z. physiol. 3, 444 (1873)

⁴⁾ M. 23, 438, Ann. (1902) — Vgl. Skraup, Ann. 201, 296 (1880)

⁵⁾ Hans Meyer und Turnau, M. 28, 156 (1907)

vollkommener Reinheit. Liegt das Alkalisalz der Pyridin- (Chinolin-) Carbonsäure vor, so wird die Zerlegung natürlich mittels der äquivalenten Menge Mineralsäure bewirkt.

Zum Beispiel wurde eine gewogene Menge Chinolindisäurechlorhydrat in möglichst wenig Wasser gelöst, die Hälfte der Flüssigkeit neutralisiert und die andere Hälfte zugesetzt. Die Hauptmenge an Chinolindisäure kristallisiert sofort aus, der Rest kann durch Konzentrieren gewonnen werden und wird von geringen Mengen Natriumnitrats durch Auskochen mit Benzol befreit.

In dem relativ seltenen Falle, als die organische Säure allzu leicht in Wasser löslich sein sollte, um sich durch Umkrystallisieren von dem mitentstandenen anorganischen Salze bequem abtrennen zu lassen (Picolinsäure, α' -Methylpicolinsäure), hat man es immer zugleich mit Substanzen zu tun, die in organischen Lösungsmitteln (Benzol, Essig, Aceton usw.), woin die Mineralsäuresalze nicht löslich sind, bequem aufgenommen werden können, so daß man in jedem Falle zum Ziele kommt. Vielleicht wird sich auch hier die Gelegenheit ergeben, von der leichten Löslichkeit der Lithiumsalze Gebrauch zu machen ¹⁾.

Übrigens läßt sich selbst dieses Verfahren noch in der Ausführung vereinfachen, was sich namentlich in jenen Fällen als wichtig erweist, wo leicht dissoziierbare Salze vorliegen, die schon beim Trocknen einen Teil ihrer Mineralsäure verlieren können. Man lost alsdann das ungewogene Salz in möglichst wenig Wasser auf und neutralisiert mit verdünnter Lauge, während man Strichproben auf empfindlichem Kongopapier bis zum Verschwinden der Blaufärbung macht.

Zweiter Abschnitt

Aboxydieren von Seitenketten.

Die eigentlichen Benzolderivate werden durch alle gebräuchlichen Oxydationsmittel, wie Salpetersäure, Chromsäure oder Permanganate bis zu den Benzolcarbonsäuren abgebaut. Beim vorsichtigen Arbeiten, namentlich mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung, lassen sich oftmals auch Zwischenprodukte fassen. Sehr geeignet sind hierfür auch Persulfate ²⁾.

Unter den kohlenstoffreien Substitutionsprodukten sind einige geeignet, die Stabilität des Systems zu erhöhen, andere, es zu schwächen ³⁾.

¹⁾ Hans Meyer, *Festschr. f. Ad. Lieben* 1906, S. 475 — *Ann.* **851**, 275 (1907).

²⁾ Law und Perkin, *Soc.* **91**, 258 (1907).

³⁾ Siehe über den Einfluß der Kernsubstitution auf die Oxydierbarkeit der Seitenketten namentlich Cohen u. Miller, *Proc.* **20**, 11, 219 (1904) — *Soc.* **85**, 1622 (1905) — Cohen und Hodaman, *Proc.* **28**, 152 (1907) — *Soc.* **91**, 970 (1907) — Über die Wirkungsart der verschiedenen Oxydationsmittel Law und Perkin, *Soc.* **91**, 258 (1907), **98**, 1633 (1908).

So vermindern Nitrogruppen die Oxydierbarkeit der Seitenketten (Nitroaldehyde, Trinitrotoluol), ebenso wie Halogene, namentlich in Orthostellung, die Oxydierbarkeit verringern. Im allgemeinen verzögern Meta- und begünstigen Parasubstituenten die Reaktion.

Das Tetrabromxylyl z. B.¹⁾ ist so widerstandsfähig, daß es nur durch die kombinierte Wirkung von Salpetersäure und Übermangansäure und vielstündiges Erhitzen im Einschlußrohre auf 180° gelingt, dasselbe in die entsprechende Terephthalsäure überzuführen. Das gleiche gilt von der entsprechenden Tetrachlorverbindung.

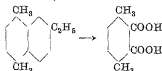
Aminogruppen und Hydroxyle sind dagegen so leicht angreifbar, daß sie von dem Oxydationsmittel früher als die kohlenstoffhaltigen Seitenketten angegriffen werden, und weitgehende Zerkleinerung des Moleküls herbeiführen wurden, wenn man nicht in geeigneter Weise einen „Schutz“ für sie anwenden wurde.

„Geschützt“ können nun Aminogruppen durch Acylierung, sekundäre auch durch Nitrosierung²⁾, Hydroxylgruppen durch Alkylierung³⁾ oder Acylierung werden.

In manchen Fällen gelingt es übrigens auch durch passende Wahl des Oxydationsmittels, einen derartigen Schutz entbehrlich zu machen.

So hat Perkin gefunden,⁴⁾ daß man manche Phenole mittels Wasserstoffsuperoxyd oxydieren kann, und zwar sowohl in essigsaurer als auch in alkalischer Lösung, ohne daß es nötig wäre, sie vorher zu alkylieren —

Auch in der Naphthalinreihe werden im allgemeinen die Alkylgruppen aboxydiert, ohne daß sich sonstige Veränderungen in dem Systeme zeigen würden. Man kann z. B. aus Methyl-naphthalin β -Naphthoesäure machen.⁵⁾ In manchen Fällen tritt aber auch eine Spaltung des einen Kerns ein, so liefert 1,4-Dimethyl-6-Athyl-naphthalin die 1,4-Dimethylphthalsäure.⁶⁾



Ist der Naphthalinring partiell hydriert, so wird stets die aliphatisch gewordene Hälfte angegriffen.

In der Pyridinreihe liegen die Verhältnisse ganz ebenso wie in der Benzolreihe, dagegen sind in der Chinolinreihe, namentlich

¹⁾ Rupp, B **20**, 1625 (1896)

²⁾ D. R. P. 121287 (1901)

³⁾ Z. B. Ach. u. Knorr, B **36**, 3067 (1903)

⁴⁾ Proc. **23**, 166 (1907)

⁵⁾ Ciamician, B **11**, 272 (1878)

⁶⁾ Gucci u. Grassi: Cristaldi, Gazz. **22**, I, 44 (1892)

bei den eingehenden Untersuchungen von v. Miller¹⁾, ziemlich verschiedenartige Reaktionsfolgen beobachtet worden

Gesetzmaßigkeiten bei der Oxydation von Chinolin-
derivaten mit Chromsaure²⁾

Samthöhe im Pyridinkern durch Methyl substituierten Chinolin-
derivate, ebenso die durch Athyl substituierten gehen in die betreffen-
den Chinolincarbonsauren über. Auch längere Seitenketten werden in
gleicher Weise abgebaut.

Von mehreren Methylen ist das α das stärkste, dann folgt β ,
endlich γ , hierauf folgen die eventuell im Benzolkern vorhandenen
Methyle, in der Reihenfolge ortho, meta, para, ana, welches in dieser
Reihe das schwächste ist.

Die Festigkeit der Pyridinseitenketten im Chinolinmolekül hängt
von ihrer Länge ab: je kürzer desto stärker, je länger, desto schwächer.

Eine Ausnahme besteht, wenn α -Athyl mit β -Methyl bei An-
wesenheit eines Methyls in Parastellung konkurriert, dann zeigt das
 α -Athyl dem β -Methyl gegenüber eine hervorragende Widerstands-
fähigkeit.

Die Widerstandsfähigkeit der gesättigten Alkylseitenketten wächst
durch die gleichzeitige Anwesenheit von Carboxyl im anderen Kern-
derivat, daß eine Oxydation zur Dicarbonsäure dadurch überhaupt
unmöglich wird. Ist indes die Seitenkette ungesättigt, so gelingt es,
sie zu oxydieren.

Man macht hiervon Gebrauch, indem man vor der Oxydation,
wo dies angängig ist (siehe S. 966), den Rest eines Aldehyds ein-
führt, und so nicht nur durch Verlängerung der Kette, sondern auch
durch Überführung derselben in eine ungesättigte sie leichter angreif-
bar macht.

Gesetzmaßigkeiten bei der Oxydation von Chinolin-
derivaten mit Permanganat³⁾

Die Oxydation führt hier im Gegensatze zu den Oxydationen
mit Chromsaure in ihrem weiteren Verlaufe regelmäßig zur Sprengung
des Benzol- oder Pyridinrings oder beider.

¹⁾ B. 23, 2252 (1890)

²⁾ Weidel, M. 8, 79 (1882) — Dobner u. Miller, B. 16, 2472 (1883),
18, 1040 (1885) — Kahn, B. 18, 3369 (1885) — Spady, B. 18, 3379
(1885) — Reher, B. 19, 2996, 3000 (1886) — Königs u. Neff, B. 19, 2427
(1886) — Skraup u. Brunner, M. 7, 149 (1886) — Beyer, J. pr. (2), 33,
401 (1886) — Panajotow, B. 20, 38 (1887) — Lellmann u. Alt, Ann. 237,
308 (1887) — Heymann u. Königs, B. 21, 2172 (1888) — Rohde, B. 22,
267 (1889) — Kugler, Diss. (1889) S. 30 — Eckart, B. 22, 277 (1889) —
Seitz, B. 23, 2257 (1890) — Rist, B. 23, 2262 (1890) — Daniel, B. 23,
2264 (1890) — Ohler, B. 23, 2268 (1890) — Jungmann, B. 23, 2270
(1890) — v. Miller u. Kramer, B. 24, 1915 (1891)

³⁾ v. Miller, B. 24, 1900 (1891) — Hier auch alle einschlägigen älteren
Literaturangaben.

Beim Oxydieren in saurer Lösung, das sich überhaupt im allgemeinen nicht empfiehlt, werden bei alkylierten oder carboxylierten Chinolinderivaten immer tiefgehende Zersetzungen beobachtet, oder das Auftreten von Anthranilsäurederivaten, niemals von Pyridinderivaten.

Das Paraaminophenylchinolin gab hingegen in saurer Lösung Benzolspaltung und Bildung von α -Oxychinolinsäure.

Oxydationen in alkalischer Lösung

Chinolin und im Benzolkern alkylierte Chinoline erleiden Benzolspaltung.

Bei den Py-Methylchinolinen hängt der Verlauf der Oxydation von der Stellung der Methylgruppen ab. Die Widerstandsfähigkeit des Pyridinkerns bleibt nämlich erhalten, wenn das Methyl sich in α -Stellung befindet, ist jedoch Methyl in β -Stellung vorhanden, so bleibt der Benzolring erhalten und der Pyridinring wird zerstört. Dasselbe gilt für α -Phenyl- und Äthylchinolin, die allerdings nur in saurer Lösung relativ glatt oxydiert werden. Oxychinolin gibt ebenfalls Benzolderivat (Acetantranilsäure). Auch Substitutionen im Benzolkern scheinen an diesen Verhältnissen nichts zu ändern.

β -Methylchinolin endlich wird von alkalischem Permanganat vollständig zu Oxalsäure, Kohlensäure und Ammoniak verbrannt.

Ist neben dem Methyl in der α -Stellung noch ein zweites Methyl vorhanden, so bleibt, wenn das zweite Methyl sich in β -Stellung befindet, der Benzolkern erhalten, wenn das Methyl sich aber in γ -Stellung befindet, entsteht ein Pyridinderivat.

Ist im Pyridinkern nicht Methyl, sondern Carboxyl, so wird in jedem Falle der Benzolkern gesprengt, das gleiche gilt, wenn sich neben dem Carboxyl im Pyridinkern Methyl befindet.

Die beiden Naphthochinoline, die β -Naphthochinolinsulfosäure und alle anderen Derivate der Naphthochinoline werden zu Pyridinderivaten abgebaut. Das gleiche gilt für die Phenanthroline.

Dritter Abschnitt

Überführung von Alkoholen in Aldehyde (Ketone) und Säuren.

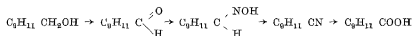
Nach Fournier¹⁾ empfiehlt sich hierzu die Oxydation mit Permanganat. Man mischt z. B. 100 Teile Isobutylalkohol mit 60 Teilen Kaliumhydroxyd und 600 Teilen Wasser, tragt nach und nach bei $+10^{\circ}$ 280 Teile Kaliumpermanganat, das in 9000 Teilen Wasser gelöst ist, ein, filtriert nachdem Entfärbung eingetreten, kon-

¹⁾ C r 144, 331 (1907)

zentriert und sauert sehr langsam durch Schwefelsäure an Ausbeute an Isobuttersäure 75 Proz

Wenn möglich, muß man aber trachten, auch den intermediär gebildeten Aldehyd zu isolieren und zu charakterisieren

So oxydierten Semmler und Baitelt¹⁾ das Myrtenol mit Chromsäure in Essigsäurelösung, fällten den entstandenen Aldehyd mit Semicarbazid, zersetzten das Semicarbazon mit Phthalsäureanhydrid und fuhren den freigemachten Aldehyd in sein Oxim über Letzteres, mit Essigsäureanhydrid gekocht, gab das Myrtensäurenitrid, das mit alkoholischer Kalilauge zur Säure verseift wurde, die ihrerseits in den Methylester übergeführt wurde



Chromsäure ist überhaupt²⁾ für diesen Zweck im allgemeinen besonders geeignet, und zwar wendet man hierzu gewöhnlich wässrige, mehr oder weniger Schwefelsäure enthaltende Lösungen an, die man entweder mittels Chromsäureanhydrid oder mit Kalium- oder Natriumbichromat bereitet Ein von Beckmann³⁾ ausgearbeitetes Verfahren, das vielfach mit außerordentlichen Erfolgen angewendet wird, schreibt auf je 60 g (1 Mol) Kalumbichromat 50 g (2,5 Mol) konzentrierter Schwefelsäure und 300 g Wasser vor (Beckmannsche Mischung) Diese Mischung ist gleich gut geeignet, sekundäre Alkohole in Ketone zu verwandeln

Beispiel

Mit den angegebenen Mengen der Beckmannschen Mischung, welche auf ca 30° gebracht ist, werden 45 g Menthol versetzt, das sich, infolge der Bildung einer Chromverbindung, momentan tief schwarz färbt Man schüttelt kräftig, wobei die Masse unter Selbsterwärmung heller wird Bei 53° zerfällt die Chromverbindung, und es scheidet sich flüssiges Menthon ab Eventuell ist durch Anwärmen oder Kühlen für eine Regulierung der Temperatur zu sorgen

Leicht oxydable Aldehyde können natürlich auch nach diesem Verfahren nicht immer isoliert werden, fallen vielmehr der Weiteroxydation anheim⁴⁾

Dagegen gibt es auch wieder zahlreiche Aldehyde, bei denen die Überführung in die zugehörige Säure bemerkenswerte Schwierigkeiten macht

So sind die aromatischen Nitroaldehyde, noch mehr die aromatischen Aldehydsäuren außerordentlich stabil⁵⁾

¹⁾ B 40, 1363 (1907)

²⁾ Pfeiffer, B 5, 699 (1872)

³⁾ Ann 250, 325 (1889) — Siehe auch Baeyer, B 26, 822 (1893) — Erlenbach, Ann 269, 47 (1892)

⁴⁾ Z B Knapal, B 80, 1599 (1897)

⁵⁾ Siehe S 388 und 422

Vierter Abschnitt

Oxydation der Ketone.

1. Chromsaure

Durch stark wirkende Oxydationsmittel, namentlich durch Chromsauregemisch werden die Ketone derart gespalten, daß an der Stelle zwischen dem Carbonyl und einem der beiden benachbarten Kohlenstoffatome Trennung erfolgt

Man hat lange Zeit geglaubt,¹⁾ daß diese Spaltung so erfolge, daß sich das Carbonyl an dem kürzeren der beiden Spaltungsstücke erhalte (Popowsche Regel)

Es hat sich aber seither gezeigt,²⁾ daß die Reaktion im allgemeinen überhaupt nach beiden möglichen Richtungen verläuft

Wagner hat gefunden, daß das primäre Stadium der Oxydation in dem Einsetze eines Wasserstoffatoms in einer der drei Carbonylgruppe benachbarten CH_3 -, CH_2 - oder CH -Gruppen durch Hydroxyl besteht. Das so entstandene Oxyketon zerfällt dann an der Stelle zwischen Carbonyl und Alkoholrest

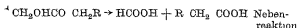
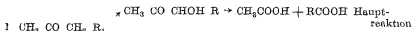
Da nun wasserstoffärmere Gruppen leichter hydroxyliert werden als wasserstoffreichere, erfolgt, wenn nicht durch Temperatursteigerung auch die andere Gruppe reaktionsfähiger gemacht wird, die Spaltung des Ketons in der Hauptsache in der dadurch gegebenen Richtung

So gibt z. B. $\text{CH}_3 \text{ CO CH}_2 \text{ CH}_2 \text{ C}_2\text{H}_5$ bei niedriger Temperatur $\text{CH}_3 \text{ COOH}$ und $\text{C}_2\text{H}_5 \text{ CH}_2 \text{ COOH}$, bei höherer Temperatur daneben auch etwas $\text{C}_2\text{H}_5 \text{ CH}_2 \text{ CH}_2 \text{ COOH}$ und HCOOH

Ketone, welche primäre Alkoholgruppen liefern, zerfallen ebenso wie die primären Alkohole überhaupt, d. h. sie geben eine Säure als Oxydationsprodukt

Sekundäre Alkylgruppen veranlassen dementsprechend Ketone, tertiäre können nur nach einer Richtung zerfallen, weil ja das tertiäre Kohlenstoffatom nicht hydroxylierbar ist

Folgende Beispiele werden das Gesagte erläutern



¹⁾ Popow, Ann 161, 285 (1872) — Herzog, Ann 186, 257 (1877)

²⁾ Wagner, B 15, 1194 (1882), 17, R 315 (1884), 18, 2267, R 178 (1885) — J pr (2), 44, 257 (1891)

tativen Bestimmungsmethoden, so von Äthylalkohol und von Aceton ausgebaut worden

Zum Nachweise von Äthylalkohol erwärmt Lieben eine wässrige Lösung desselben und trägt einige Körnchen Jod und einige Tropfen Kalilauge in die erwärmte Lösung ein, und zwar nicht mehr Kalilauge, als zum Entfarben der Lösung notwendig ist

Wenn die Menge des Alkohols nicht gar zu gering ist, erfolgt sogleich eine Trübung, und es bildet sich ein citronengelber, aus mikroskopischen Krystallen bestehender Niederschlag von Jodoform. Das Erwärmen ist übrigens nicht unbedingt notwendig, auch in der Kälte erfolgt, wenn auch natürlich langsamer, die Reaktion. Erhitzt man die Jodoform in Lösung haltende alkalische Flüssigkeit mit Resorcin, so entsteht eine Rotfärbung,²⁾ die auf Saurezusatz verschwindet

Über die Jodoformreaktion bei Gegenwart von Eiweißkörpern Baidach, Z physiol 54, 355 (1908)

Quantitative Bestimmung

Dieselbe kann gravimetrisch und volumetrisch ausgeführt werden

a) Gravimetrische Methode

Klafield³⁾ gibt hierzu nach Kramer⁴⁾ folgende Vorschrift

Eine abgewogene Menge der Substanz wird in einem Endometerrohr, das mit eingeschliffenem Stopfen versehen ist, mit wenig reinem Methylalkohol, der die Jodoformreaktion nicht gibt, dann mit einem großen Überschuß an Jod und tropfenweise bis zur Entfärbung mit Kalilauge versetzt. Hierauf wird das Gemisch mit Wasser verdünnt und mit so viel Äther tüchtig durchgeschüttelt, daß die Ätherschichte nach dem Absitzen 10 ccm beträgt. 5 ccm von der Ätherschichte werden in eine tarierte Schale pipettiert und nach dem Verdunsten des Äthers das Jodoform nach dreistündigem Stehen über Schwefelsäure gewogen

b) Volumetrische Methode von Messinger⁵⁾

Dieses Verfahren ist namentlich für die Acetonanalyse vielfach in Gebrauch — Anwendung für Milchsäurebestimmung Jerusalem a a O

Gibt man zu einer mit Kalilauge gemischten Acetonlösung Jod im Überschuß, so wird durch 6 Atome Jod und 1 Molekül Aceton

¹⁾ Z B Hastings und Lieben, M 5, 346 (1884) — Wallach Ann 275, 145 (1893) — Windaus, B 41, 2563 (1908)

²⁾ Lustgarten, M 8, 717 (1882) — Klai, Pharm Ztg 41, 629 (1896)

³⁾ M 26, 87 (1905) — Siehe auch Hintz, Z anal 27, 182 (1888) — Vignon, C r 110, 534 (1890)

⁴⁾ B 18 1000 (1880) — Ch Ind 15, 79 (1896)

⁵⁾ B 21, 3366 (1888) — Collischonn, Z anal 29, 562 (1890) — Geelmuyden, Z anal 35, 503 (1896) — Klar, Ch Ind 15, 73 (1896) — Zetsche, Ph C H 44, 505 (1903) — Keppeler, Z ang 18, 464 (1905) — Jerusalem, Bioch 12, 389 (1908) —

ein Molekül Jodoform gebildet, und das überschüssige zugesetzte Jod geht in unterjodigsaures Kalium bzw. jodsaures Kalium und Jodkalium über. Sauert man nun an, so wird das Jod der letzteren Verbindung wieder frei und kann titrimetrisch bestimmt werden.

Zur Bestimmung des Gehaltes an Aceton in einem Methylalkohol bringt man in eine Flasche von zirka 250 ccm Inhalt 20—30 ccm Normalkali- oder Natronlauge, die natriumfrei sein muß. Man setzt 1—2 ccm des Methylalkohols zu, schüttelt gut um und läßt unter fortwährendem Schütteln eine gemessene Menge $\frac{n}{10}$ Jodlösung — mindestens $\frac{1}{4}$ mehr als die berechnete Menge — zufließen, schüttelt noch etwa 1 Minute lang, läßt dann noch 5 Minuten lang stehen, sauert mit Salzsäure an, gibt $\frac{n}{10}$ Natriumthiosulfatlösung im Überschuß zu, versetzt mit Stärke und titriert mit Jodlösung zurück. Ein Kubikzentimeter dieser Jodlösung entspricht 0.19334 g Aceton.

Wie zuerst Gunning¹⁾ gezeigt hat, liefert eine statt mit Kali- oder Natronlauge mit Ammoniak bereitete Jodlösung nur mit Ketonen, nicht aber mit Alkoholen oder Pinakonen Jodoform. Man kann dies Verhalten zur Bestimmung von Ketonen neben Äthylalkohol usw. verwenden.

2 Oxydationen mit Bromlauge²⁾

Ähnlich wie nach Lieben mit Hypojodit kann man mittels Hypobromit Methylketone und vor allem auch Methylketonsäuren oxydieren.

Beim Arbeiten mit verdünnten Lösungen erhält man aber dabei mehr oder weniger leicht auch Tetrabromkohlenstoff, der unter Umständen zum Hauptreaktionsprodukt werden kann³⁾.

Daher wird man seltener, namentlich für quantitative Bestimmungen — wie für das Auld'sche Verfahren zur Acetonanalyse —, das abgeschiedene Bromoform in Betracht ziehen, als vielmehr die nach der Gleichung



gebildete Säure isolieren.

Das Verfahren ist namentlich von Tiemann und Semmler mit viel Erfolg in der Terpenreihe verwendet worden, die Bildung von

¹⁾ Journ. Pharm. Chim. 1881, 30 — Le Nobel, Nederlandsch Tijdschrift voor Geneeskunde 1883 — Arch. exp. Path. 18, 6 (1884) — Frear Ann. 278, 129, Ann. (1894).

²⁾ Semmler, B. 25, 3349 (1892) — Tiemann und Semmler, B. 29, 539 (1896), 30, 432, 434 (1897) — Tiemann, B. 30, 254, 597 (1897), 31, 860 (1898) — Tiemann und Schmidt, B. 31, 883 (1898) — Semmler, B. 38, 276 (1900) — Thoms, Ber. d. pharm. Ges. 11, 5 (1901) — Kohn, M. 24, 766 (1903) — Deniges, Bull. (3) 29, 597 (1903) — Auld, Ch. Ind. 25, 100 (1906) — Liechtenhan, Diss., Basel 1907, S. 37 — Rupe, B. 40, 4909 (1907) — Semmler und Hoffmann, B. 40, 3524 (1907) — Semmler, B. 40, 4598 (1907), 41, 386, 870 (1908) — Doree und Gardner, Soc. 93, 1381 (1908).

³⁾ Wallach, Ann. 275, 147 (1893).

Bromoform und einer um ein Kohlenstoffatom armeren Substanz wird als sicherer Beweis für das Vorliegen einer die Gruppe COCH_3 enthaltenden Substanz angesehen, während die Bildung von Bromoform (oder Tetrabromkohlenstoff) allein¹⁾ hierfür keinen Beweis liefert, da auch viele anders konstituierte Körper, wie zum Beispiel das Iretol



diese Reaktion zeigen

3 Oxydationen mit Hypochlorit

Hypochlorite scheinen besonders leicht mit ungesättigten Ketonen nach dem Schema

$3\text{HClO} + \text{—CH}=\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3 \rightarrow \text{—CH}=\text{CHCOOH} + \text{HCl}_3$
zu reagieren,²⁾ es dürfte aber nichts im Wege stehen, dieses Reagens auch für gesättigte Verbindungen anzuwenden

Einhorn und Geinsheim³⁾ erhielten allerdings bei der auf diese Art durchgeführten Oxydation der Nitrophenyl- β -Milchsäureketone um noch zwei Wasserstoffe ärmere nitrierte Phenylglyoxysäuren

Daß andererseits die Reaktion mit ungesättigten Ketonen und Jod- oder Bromlauge normal verläuft, beweisen die Angaben eines Patentes⁴⁾

Sechster Abschnitt

Dehydrierung cyclischer Verbindungen.

1 Methode der eischöpfenden Bromierung von Baeyer⁵⁾

Abbau der monocyclischen Terpene

Der diesem Verfahren zugrunde liegende Gedanke war folgender: Zink und Salzsäure geben mit Benzolhexabromid Benzol. Gelingt es daher, das Dihydrobromid eines monocyclischen Terpens durch eischöpfende Bromierung in ein Derivat des Benzolhexabromids zu verwandeln, so wird dasselbe auch durch das genannte Reduktions-

¹⁾ Tiemann und De Laire, B 26, 2028 (1893)

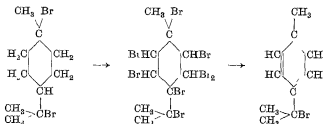
²⁾ Diel und Einhorn, B 18, 2323, 2331 (1885) — Einhorn und Grabfield, Ann 248, 363 (1888) — Stoermer und Wehle, B 35, 3551 (1902) — Mayerhofer, M 28, 599 (1907) — Siehe indessen Harries, B 29, 386 (1896)

³⁾ Ann 284, 132 (1895)

⁴⁾ D R P 21162 (1882)

⁵⁾ B 31, 1401 (1898) und die Zitate auf S 398

mittel in ein Benzolderivat übergeführt werden, wie z. B. folgende Formeln zeigen



Das Experiment lehnte, daß Brom bei Jodzusatze schon in der Kälte die gewünschte Substitution bewirkt, daß aber Wärme und andere Zusätze, wie das von V. Meyer benutzte Eisen, hier wegen Verharzung schädlich wirken.

Als Ausgangsmaterial hat sich in jedem Falle das Dihydrobromid eines Terpens als das geeignetste erwiesen, da diese Produkte sich leicht und ohne Harzbildung bei gewöhnlicher Temperatur eischofpfend bromieren lassen.

Beispiel Metacymol aus Carvestren

Darstellung des Dihydrobromids. Wenn Carvestren mit 10 Teilen gesättigten Eisessigbromwasserstoffs behandelt wird, so dauert es auch bei andauerndem Schütteln einige Stunden, bis das Öl unter sinkt, und einige Tage, bis sich dasselbe in eine kristallinische Masse verwandelt hat. Nach dem Aufgießen auf Eis und Waschen mit Wasser werden die Kristalle auf Ton getrocknet.

Bromierung. 13,8 g trocknes gepulvertes Dihydrobromid wurden unter Eiskühlung portionsweise in 42 g Brom eingetragen und dann nach dem Aufhören der ersten starken Einwirkung noch ebensoviel Brom hinzugesetzt. Als nach einstündigem Stehen noch 1,4 g Jod in kleinen Portionen hinzugesetzt wurde, trat bei jedem Zusatze verstärkte Gasentwicklung ein, die erst nach drei Tagen vollständig aufhorte. Das Gefäß war während dieser Zeit mit einem Chlorcalciumrohr in Verbindung, um alle Feuchtigkeit abzuhalten. Die Flüssigkeit wurde hierauf mit Eis und Bisulfit versetzt, ausgeathert und die ätherische Flüssigkeit durch nochmalige Behandlung mit Bisulfit und Waschen mit Soda gereinigt und schließlich mit Chlorcalcium getrocknet.

Reduktion. Die ätherische Lösung wurde hierauf mit dem halben Volumen absoluten Alkohols verdünnt, im Kältegemisch gut abgekühlt und mit Zinkstaub und frisch bereiteter alkoholischer Salzsäure abwechselnd — anfanglich in sehr kleinen Portionen — versetzt. Diese Operation muß mit sehr großer Vorsicht ausgeführt werden, weil sonst Verharzung eintritt. Das Zink verschwindet anfangs schnell, ohne Gasentwicklung, nach etwa einer Stunde tritt eine solche ein. Man setzt dann noch eine größere Menge Zinkstaub und

alkoholische Salzsäure zu und läßt noch eine Stunde im Kaltegemisch stehen. Die Flüssigkeit wird darauf mit Wasser versetzt, mit Äther extrahiert und dieser mit Wasser und mit Soda gründlich gewaschen und mit Kaliumcarbonat gründlich getrocknet.

Das nach Entfernung des Äthers erhaltene Öl wurde hierauf zur vollständigen Entfernung von Bromierungsprodukten in 140 g Alkohol gelöst und auf 20 g Natrium gegossen und in üblicher Weise weiter behandelt. Nach der Isolierung des Kohlenwasserstoffs zeigte derselbe nicht mehr die Carvestrenreaktion (Blaufärbung mit Essigsäureanhydrid und konzentrierter Schwefelsäure).

Entfernung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe. Der Kohlenwasserstoff wird unter Eskühlung mit einer Permanganatlösung geschüttelt, bis eine isoherte Probe in alkoholischer Lösung die Farbe des Permanganats zwei Minuten lang unverändert läßt, dann wird mit Wasserdampf übergetrieben und über Natrium destilliert. Er siedete ganz gleichmäßig bei 175° corr., dem Siedepunkte des Metacymols, erwies sich auch bei der Oxydation als ganz reines Metacymol, ohne Beimengung auch nur einer Spur von Paracymol. Die Ausbeute betrug 16 g.

Mittels dieser Methode haben Baeyer und Villiger aus Limonen Paracymol¹⁾, aus Silvestien (und, wie oben beschrieben, Carvestren) Metacymol²⁾, aus Eucalypten Dimethyläthylbenzol³⁾, aus Isogeranolen Hemellithol und Pseudocumol⁴⁾, aus Ionen Trimethylnaphthalin dargestellt.⁵⁾

Baeyer und Seuffert⁶⁾ unterwarfen dann auch noch ein sauerstoffhaltiges Glied der Terpengruppe der erschöpfenden Bromierung, das Menthon, und konnten auch hier die Überführung in Benzolderivate erzielen.

In Menthon⁶⁾, das in Kaltemischung gut gekühlt ist, wird Brom langsam eingetropft. Man benutzt am besten eine mit eingeschlifftem Glasstopfen verschließbare Flasche mit seitlich angesetztem Rohre zum Entweichen des sich entwickelnden Bromwasserstoffs, an welches man ein Chlorcalciumrohr zur Vermeidung des Anziehens von Wasser ansetzt. Den Bromwasserstoff leitet man zur Absorption in einen halb mit Wasser gefüllten Kolben — doch darf das Einleitungsrohr nicht eintauchen.

Anfangs wird das Brom nur langsam zutropfen gelassen, jeder Tropfen verschwindet momentan — es entwickelt sich massenhaft Bromwasserstoff, beim Umschütteln der Flüssigkeit bis zu lebhaftem Aufschäumen. Im ganzen wurden auf je 50 g Menthon 400 g Brom zugegeben, die Farbe des Broms, die anfangs rasch verschwindet,

¹⁾ B 31, 1401 (1898)

²⁾ B 31, 2067 (1898)

³⁾ B 31, 2078 (1898)

⁴⁾ B 32, 2429 (1899)

⁵⁾ B 34, 40 (1901)

⁶⁾ Seuffert, Diss., München 1900, S. 29

bleibt nach Zugabe von ca 150 g bestehen, und von da an kann dann die Zugabe des Broms rascher erfolgen

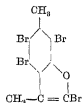
Ist alles Brom zugegeben, so läßt man die Bromierungsflasche stehen, bis der ganze Inhalt zu einem Krystallbrei erstarrt ist; dies dauert bei gewöhnlicher Zimmertemperatur acht bis zehn Tage. Bedeutend abkürzen kann man diese Frist, wenn man die Flasche ständig in Eiswasser gekühlt stehen läßt.

Der Krystallbrei wurde in eine Schale gegeben und an der Luft stehen gelassen, bis das überschüssige Brom sich verflüchtigt hatte. Dann wurde die Masse durch Waschen mit Ligroin oder Benzin etwas gereinigt. Man erhält so aus 50 g Menthon 100—120 g eines ziemlich weißen Produktes, das aber, wie sich zeigte, noch viel Verunreinigung enthielt; es konnten daraus nur ca 60 Proz des Körpers $C_{10}H_8Br_4O$ (umgerechnet aus dem tatsächlich erhaltenen Tetrabromdimethylcumaron) neben ca 10—12 Proz Tetrabrom-m-kresol erhalten werden.

Die Trennung der beiden in dem rohen Bromierungsprodukte hauptsächlich enthaltenen Körper $C_{10}H_8Br_4O$ und $C_7H_7Br_4O$ konnte nicht quantitativ ausgeführt werden, da der Ästere mit Alkali behandelt sofort in ein Tetrabromdimethylcumaron übergeht.

Daß das Tetrabrom-m-kresol ein primäres Produkt der Bromierung des Menthons ist und nicht etwa erst durch die Behandlung mit alkoholischem Kali entsteht, geht sowohl daraus hervor, daß weder der Körper $C_{10}H_8Br_4O$ noch die aus ihm entstehenden Substanzen mit alkoholischem Kali ein Phenol liefern, als auch daraus, daß aus dem rohen Bromierungsgemenge ohne Behandlung mit Alkali, nur durch häufiges Umkrystallisieren aus Ligroin (Siedep 56—70°) das Tetrabromkresol rein erhalten wurde. Auf diesem Wege wurde es denn auch zuerst isoliert und analysiert. Smp 192°.

Tetrabromdimethylcumaron



Zu seiner Darstellung geht man am besten von dem rohen Bromierungsgemenge aus und behandelt dasselbe nach dem Lösen in Alkohol mit methylalkoholischem Kali, die Lösung trübt sich nach schnell verschwindender Rotfärbung sehr rasch und erstarrt zu einem Brei, da das Tetrabromdimethylcumaron sehr voluminos ist und von Alkohol nahezu nicht gelöst wird. Man fällt mit Wasser völlig aus und saugt den Niederschlag ab — derselbe darf dann an Natronlauge kein Phenol mehr abgeben, sonst ist die Operation zu wiederholen. Im Filtrate aber läßt sich durch Säure das Tetrabrom-m-kresol ausfallen.

Das Hydrobromid des Cyclooctadiens läßt sich nicht perbromieren ¹⁾

Dehydrogenisation hydrierter Benzolcarbonsäuren

Nachdem schon Baeyer²⁾ neben konzentrierter Schwefelsäure, Mangansuperoxyd und verdünnter Schwefelsäure, sowie alkalischer Ferneyankalumlosung, die Addition von Brom und Abspaltung von Bromwasserstoffsäure als Oxydationsmittel für hydrierte Benzolcarbonsäuren erkannt hatte, haben Einhorn und Willstätter³⁾ diese letztere Methode zu einer in den allermeisten Fällen, auch bei vollkommen hydrierten Säuren, wohl verwertbaren gestaltet.

Die zu oxydierende Säure wird mit der berechneten Menge Brom im Einschlußrohr zwei Stunden lang auf 200° erhitzt.

Zur genauen Wägung des anzuwendenden Broms werden in Capillaren ausgezogene Glaskugeln tariert, mit Brom gefüllt, zugeschmolzen und gewogen. Auf die so bestimmte Menge Brom wird die erforderliche Quantität der Säure (1 Molekül Tetrahydrosäure z. B. 4 Atome Brom) berechnet und zusammen mit dem Kugeln in ein Rohr eingeschmolzen. Durch Schütteln zertrümmert man nun das Bromröhrchen, was leicht gelingt, wenn man es mit der Spitze nach unten in das Rohr gesenkt hatte.

Nach Beendigung der Reaktion herrscht im Rohre starker Druck, und obwohl alles Brom verschwunden ist, haben sich als Nebenprodukte ungesättigte Säuren gebildet, welche nach dem Aufnehmen des Rohproduktes in Soda durch Permanganatlosung zerstört werden müssen. Das so gereinigte Reaktionsprodukt muß noch von bromhaltigen Substanzen befreit werden.

Man versetzt deshalb die vom Permanganat schwach rot gefärbte Lösung mit Bisulfit, sauert an und schüttelt mit Äther aus, resp. löst die ausgefallene Säure darin auf. Der Abdampfdruckstand wird wieder in Sodalösung aufgenommen, und einige Stunden mit Natriumamalgam am Wasserbade behandelt. Man isoliert dann die nunmehr halogenfreie Säure und kristallisiert sie nochmals um.

Dehydrogenierung der Naphthene

Markownikow⁴⁾ hat verschiedene hydrierte Kohlenwasserstoffe mittels Broms und Aluminiumbromids abgebaut, und Zelinsky hat gezeigt,⁵⁾ daß man diese Reaktion auch mit Brom allein durchführen kann.

2 g Hexamethylen wurden mit 36 g Brom in zugeschmolzener Röhre zuerst auf 150 und zum Schlusse auf 200° während mehrerer

¹⁾ Willstätter und Veraguth, B 40, 957 (1907)

²⁾ Ann 269, 176 (1892)

³⁾ Ann 280, 91 (1894)

⁴⁾ Ann 301, 154 (1898) — Russ 30, 59, 151, 586 (1898)

⁵⁾ B 34, 2803 (1901) — Vgl. Ahrens und Morozowski, Z ang 21, 1411 (1908)

Tage erhitzt, und von Zeit zu Zeit das gebildete Bromwasserstoffgas herausgelassen. So wurden 3 g vollig reines 1 2 4 5-Tetrabrombenzol erhalten.

Heterocyclische Ringe

Zur Dehydrogenerierung von Piperidin und dessen Derivaten ist die Brommethode schon seit langerer Zeit in Gebrauch. So wurde sie von Schotten¹⁾ und von Hofmann²⁾ für das Piperidin, von Hofmann und Königs für Tetrahydrochinolin, von Ladenburg³⁾ für das Tropidin und überhaupt bei zahlreichen Alkaloiden angewendet.

Daß aber hier die Reaktion nur mit Vorsicht zu verwerten ist, hat gerade der Fall des Tropidins gelehrt.⁴⁾

2 Dehydrieren durch andere Oxydationsmittel

Außer der Methode der Oxydation mit Brom ist hier auch konzentrierte Schwefelsäure⁵⁾, Nitrobenzol⁶⁾, Silberoxyd^{6) 7)} und rotes Blutlaugensalz⁸⁾ in Anwendung gekommen, aber mit nur sehr wenig befriedigendem Erfolg.

Dagegen hat Tafel⁹⁾ gefunden, daß sich das

Quecksilberacetat

für die Überführung von Piperinderivaten und Tetrahydrochinolin in die entsprechenden Derivate des Pyridins und Chinolins recht gut eignet. Gleich gut⁹⁾ waren die Resultate beim Tetrahydrochinaldin und bei der Tetrahydroorthochinolinenbenzocarbonsäure. Dagegen wurden mit Tetrahydro α -naphthochinolin keine faßbaren Mengen von α -Naphthochinolin erhalten.

Beispiel Tetrahydrochinaldin

5 g chinaldinfreies Hydroderivat wurden zu einer heißen Lösung von 25 g essigsäurem Quecksilberoxyd in 25 ccm Wasser gegeben und im zugeschmolzenen Rohre 10 Stunden lang auf 130° erhitzt. Es war dann alles Quecksilberacetat verändert und das Quecksilber in Kugeln neben ziemlich viel Harz ausgeschieden. Beim Öffnen der Rohre war kein Überdruck vorhanden. Die dunkel gefärbte Flüssigkeit wurde mit Natronlauge übersättigt und mit Wasserdampf destilliert. In das Destillat gingen reichliche Mengen eines Öles über, das in überschüssiger verdünnter Salzsäure gelöst und hierauf mit

¹⁾ B 15, 427 (1882)

²⁾ B 16, 586 (1883)

³⁾ Ann 217, 144 (1883)

⁴⁾ Willstätter, B 80, 2606 (1897)

⁵⁾ Königs, B 12, 2341 (1879)

⁶⁾ Leilmann und Geller, B 21, 1921 (1888)

⁷⁾ Blau, B 27, 2537 (1894)

⁸⁾ B 25, 1619 (1892) — Siehe auch Reissert, B 27, 2527 (1894)

⁹⁾ Vogel, Diss., Würzburg, 1893, S 19

einer Lösung von Natriumtitrat ebenfalls im Überschusse versetzt wurde. Selbst bei längerem Stehen schied sich aus der sauren Flüssigkeit nur wenig gelbes Öl ab, das sorgfältig mit Äther aufgenommen wurde. Die wässrige Lösung trübte sich beim Übersättigen mit Alkali unter Ausscheidung einer öligen Base, die ebenfalls durch mehrmaliges Ausschütteln mit Äther vollständig in diesem gelöst wurde. Die filtrierte und mit Kalı getrocknete Lösung hinterließ beim Verdampfen des Äthers 2 g völlig ätherfreier Base. Dies entspricht einer Ausbeute von 41 Proz. der theoretisch berechneten Menge. Bei der Destillation des Öles stieg das Thermometer rasch auf 245°, und es ging fast alles bis 246° über. Die Base wurde sowohl durch die Analyse als auch durch den Schmelzpunkt ihres Pikrates (192°) als reines Chinidin erkannt.

Gleich gute Resultate wie mit Quecksilberacetat wurden mit Silberacetat erhalten ¹⁾

Beispiel der Anwendung von Silberacetat

2,5 g reines Piperidin wurden in 25 ccm 10proz. Essigsäure gelöst und mit 30 g Silberacetat in einer Röhre aus schwerschmelzendem Glase 4 Stunden lang auf 180° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres entweicht Kohlendioxyd, an Stelle des Silberacetats ist ein grauer Silberschwamm getreten, und die Flüssigkeit ist braun gefärbt. Man filtriert, wäscht das Silber mit wenig Wasser, versetzt die Lösung mit viel festem Kalı und destilliert. Es geht noch piperidinhaltiges Pyridin über.

In gleicher Weise wurde aus Conin Conyin gewonnen.

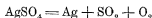
Beide Reagenzien wirken auch sehr leicht auf hydratisierte Indole ein, aber die Reaktion verläuft nur zum geringen Teile in der gewünschten Richtung.

Hier ist

Silbersulfat

das geeignete Mittel, um die Dehydrogenation durchzuführen ²⁾

Zur Oxydation von Dihydromethylketol z. B. wurden 5 g der Base mit 6,5 g Silbersulfat und so viel trockener Kieselgur — ca. 2 g — verrieben, daß eine pulverige Masse entstand. Diese wurde in einem Fraktionierkolben über freier Flamme erhitzt, wobei das Silbersulfat nach der Gleichung



zerfällt, und demzufolge unter ziemlich heftiger Reaktion neben schwefeliger Säure und Wasser ein rasch krystallisierendes Öl überdestilliert, während Silber neben teerigen Bestandteilen zurückbleibt.

Das Öl erwies sich als Methylketol.

Die Ausbeuten nach diesem Verfahren pflegen 50% zu betragen.

¹⁾ Tafel, B 25, 1620 (1892)

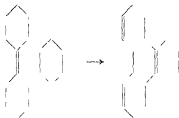
²⁾ Kann und Tafel, B 27, 826 (1894)

Sabatier und Senderens haben gezeigt,¹⁾ daß Alkohole beim Leiten über erhitztes

Kupfer

in Wasserstoff und Aldehyde bzw. Ketone zerlegt werden

Mannich²⁾ hat daraufhin Dodekshydrotriphenylen mittels diesem Reagens in Triphenylen überführen können, indem er folgendermaßen verfuhr



In ein Verbrennungsrohr, das in einer breiten, mit Sand in dünner Schicht bedeckten Birne hegt, wird eine 20 cm lange Schicht groben Kupferoxyds zwischen zwei kleinen Kupferspiralen festgelegt. Dicht neben dem Rohr im Sande hegt ein Thermometer, dessen Gefäß sich neben der Mitte der Kupferoxydschicht befindet.

Man erhitzt nun das Kupferoxyd und leitet einen Strom von reinem Wasserstoff darüber, bis es vollständig reduziert ist. Nach dem Erkalten bringt man die Substanz in das Rohr, füllt letzteres mit Kohlendioxyd, erhitzt das Kupfer auf 450—500° und sublimiert die Substanz in einem schwachen Kohlendioxydstrome darüber weg.

Der entwickelte Wasserstoff wurde über Natronlauge aufgefangen, er entsprach fast der berechneten Menge.

Für die Dehydriogenierung der unzersetz flüchtigen Tetrahydrocarbazole ist nach Boische³⁾ die Destillation der hydrierten Verbindungen über fein verteiltes und nicht allzu hoch erhitztes

Bleioxyd

besonders geeignet. Die Methode von Mannich, resp. Sabatier und Senderens gab dagegen hier kein sonderlich befriedigendes Resultat.

Ein auf der einen Seite zu einer Capillare ausgezogenes Verbrennungsrohr wurde zunächst mit einer etwa 10 cm langen Schicht von eisengroßen Bimssteinstücken, die mit einem Brei von Bleioxyd und Wasser überzogen und dann sorgfältig getrocknet worden waren, und dann mit der mit Bleioxyd gut gemischten Substanz beschickt. Der Rest des Rohres wurde mit Bleioxyd-Bimsstein ausgefüllt, und zwar so, daß eine Strecke von 10—15 cm vom offenen Ende an frei

¹⁾ C 1, 136, 921, 983 (1903) — Siehe auch S. 400

²⁾ B 40, 160 (1907)

³⁾ Ann 359, 57, 74 (1908) — B 41, 2203 (1908)

davon blieb. Dieses Stück ragte bei der Destillation aus dem Ofen heraus und wurde durch einen darüber gestülpten geräumigen Erlenmeyerkolben verschlossen.

Zunächst wurde die substanzfreie Schicht mit kleinen Flammen erhitzt (wie hoch man die Temperatur in jedem einzelnen Falle zu steigern hat, ermittelt man am besten durch einen Vorversuch) und dann die Substanz, indem man nach und nach die nach dem ausgezogenen Rohrende zu liegenden Flammen entzündete, in einem langsamen Luft- oder Kohlendioxidstrome darüber weg destilliert.

Die Hauptmenge des Destillates setzte sich meist schon im freien Teile des Rohres ab. Waren dem Destillate noch erhebliche Mengen Tetrahydroverbindung beigemengt, so wurde es noch einmal in derselben Weise behandelt. Die rohen Reaktionsprodukte wurden dann durch Überführung in die Pikrate gereinigt.

Wasserfreies

Kupfersulfat

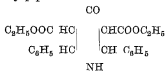
hat zuerst Bruhl zur Überführung von Menthol¹⁾ und Menthen²⁾ in Cymol verwendet. Ebenso konnte Markownikoff³⁾ mit diesem Oxydationsmittel Heptanaphthensäure in Benzoesäure überführen. Im allgemeinen sind bei diesem Verfahren die Ausbeuten schlecht,⁴⁾ und infolge der erforderlichen hohen Reaktionstemperatur ist das Resultat nicht immer beweisend.

Von Wichtigkeit ist dagegen die Entdeckung Heizigs⁵⁾, daß sich im Hamatoxylin, bzw. Brasilin vier Wasserstoffatome durch

Chromsäure

wegoxydieren lassen, ohne daß sich sonst die Funktionen der Sauerstoffatome ändern, ausgenommen die des fünften, das phenolischen Charakter annimmt. Nach den Resultaten Heizigs muß also angenommen werden, daß im Hamatoxylin ein hydrierter Benzolring vorliegt, dessen „addierte“ Wasserstoffatome wegoxydiert werden, wodurch das im Kern befindliche, ursprünglich alkoholische Hydroxyl zu einem phenolischen werden muß.

In ähnlicher Weise gelang es Petrenko-Kritschenko und Petrow⁶⁾ den Diphenylpiperidondicarbonsäureester



¹⁾ B 24, 3374 (1891)

²⁾ B 25, 143 (1892)

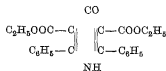
³⁾ B 25, 3359 (1892)

⁴⁾ Oder der Erfolg überhaupt negativ. Markownikoff, J. pr. (2), 49, 71, 75 (1894)

⁵⁾ M 16, 906 (1896)

⁶⁾ B 41, 1692 (1908)

mittels Chromsaure in Essigsäurelösung zu dem um vier Wasserstoffatome armeren Pyridinderivate



zu oxydieren

Über

Schwefel

als dehydrierendes Agens siehe Cuile, Ch News **30**, 189 (1874) — Kelbe, B **11**, 2174 (1878) — Ann **210**, 1 (1881) — D R P 43802 (1887) — Bruhn, Ch Ztg **22**, 300 (1898) — Dziewonski, B **36**, 964 (1903) — Easterfield und Bagley, Soc **85**, 1238 (1904) — Schultze, Diss Straßburg 1905 — Endemann, Am **33**, 523 (1905) — Tschirch, Die Haize 1906, S 704 — Schultze, Ann **359**, 140 (1908)

Siebenter Abschnitt

Oxydative Sprengung der Doppelbindung.

Die häufig gestellte Aufgabe, die Lage der Doppelbindung in einer ungesättigten Substanz einwandfrei auf dem Wege der Oxydation zu ermitteln, kann auf verschiedene Arten gelöst werden

1 Oxydation mit Permanganat in alkalischer Lösung

a) Überföhren ungesättigter Substanzen in gesättigte Hydroxylverbindungen

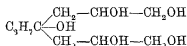
Die ungesättigten Säuren werden bei der vorsichtigen Oxydation mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung ganz allgemein in Dioxysäuren übergeföhrt ¹⁾ Die $\alpha\beta$ -ungesättigten Säuren geben dabei

¹⁾ Saytzeff B **12**, 2293 (1879), **13**, 2150 (1880) — J pr (2), **31**, 541 (1885), **33**, 300 (1886), **34**, 315 (1886), **50**, 66 (1894) — Grogei, B **18**, 1268 (1885), **22**, 620 (1889) — Urwanzow, J pr (2), **39**, 336 (1889) — Regel, B **20**, 425 (1887) — Fittig, B **21**, 919 (1888) — Hazura, M **9** 469, 948 (1888) — Grüssner und Hazura, M **10**, 196 (1889) — Fittig, Ann **268**, 4 (1892) — Semmler, B **26**, 2256 (1893) — Fittig und De Vos, Ann **288**, 291 (1894) — Shukowsky, J pr (2), **50**, 70 (1894) — Fittig und Silberstein, Ann **288**, 269 (1894) — Einhorn und Sheiman, Ann **287**, 35 (1895) — Kohn, M **17**, 142 (1896) — Braun, M **17**, 216 (1896) — Kietreiber, M **19**, 734 (1898) — Edmed, Soc **73**, 627 (1898) — Ssemcnow, Russ **31**, 115 (1899) — Holde und Marcusson, B **86**, 2657 (1903) — Marcusson, Ch Rev **10**, 247 (1903)

Derivate, die beim Kochen mit verdünnter Salzsäure nicht verändert werden, dagegen gehen die Dioxysäuren aus $\beta\gamma$ -ungesättigten Säuren beim Erwärmen mit Salzsäure glatt in neutrale Oxy lactone über. Ebenso verhalten sich die $\gamma\delta$ -ungesättigten Säuren, wie die Cinnamylpropionsäure¹⁾ Säuren mit zwei Doppelbindungen geben Tetroxysäuren,²⁾ solche mit drei Doppelbindungen Hexaoxysäuren³⁾

Die ungesättigte Säure wird mit kohlensaurem Alkali neutralisiert, und in die sehr stark verdünnte (auf 1 Teil Säure 60—100 Teile Wasser) und durch Eiskühlung beständig auf nahezu 0° erhaltene Lösung eine 2 proz. Lösung von Kaliumpermanganat (1 Molekul auf 1 Molekul Säure) unter fortwährendem Umschütteln langsam eingetraufelt. Dann wird die entstandene Dioxysäure durch Ansäuern in Freiheit gesetzt.

In gleicher Weise lassen sich auch ungesättigte Alkohole⁴⁾ oxydieren. So führte Maiko⁵⁾ das Diallylpropylcarbinol in den entsprechenden fünfwertigen Alkohol



über

Aus Terpeneol wird ein Glycerin $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_4$, und analog verhält sich das Dihydriocaveol — Entsprechend liefern Geraniol und Linalool Pentate

In gleicher Weise reagieren auch die ungesättigten Kohlenwasserstoffe⁶⁾. Namentlich für die cyclischen Verbindungen (Terpene) ist diese Reaktion von großer Wichtigkeit⁷⁾

Man muß danach aus einem Kohlenwasserstoff mit einer doppelten Bindung zunächst ein Glykol erhalten, aus einem Kohlenwasserstoff mit zwei doppelten Bindungen einen Erythrit, aus einer olefinischen Substanz mit drei doppelten Bindungen einen Hexit. Als dann geht die Oxydation weiter, je nachdem das vorliegende Molekul beschaffen ist, z. B.

¹⁾ Fittig, Ann. 268, 5 (1892) — B. 27, 2670 (1894) — Fittig und Penschuk, Ann. 288, 109 (1894)

²⁾ Bauer und Hazura, M. 7, 224 (1886) — Hazura und Friedreich, M. 8, 159 (1887) — Reformatzky, J. pr. (2), 41, 543 (1890) — Dobner, B. 23, 2873 (1890) 35, 1141 (1902)

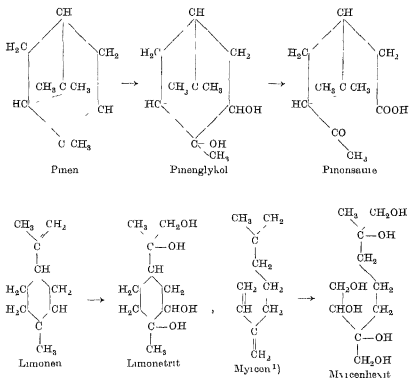
³⁾ Hazura, M. 8, 207 (1887) 9, 181 (1888)

⁴⁾ Wagner, B. 21, 3347 (1888) — Primare und sekundäre Alkohole können dabei als Nebenreaktion ungesättigte Aldehyde resp. Ketone geben

⁵⁾ J. pr. (2), 65, 46 (1902)

⁶⁾ Wagner, Russ. 1, 72 (1887) — B. 21, R. 182, (1888) — B. 21, 1230, 3343 (1888) — Lwoff, B. 23, 2308 (1890)

⁷⁾ Semmler, Die aromatischen Öle, Leipzig, Veit & Co., 1, 107 (1905)



Wir haben demnach in der Wertigkeit des entstandenen Alkohols das sicherste Mittel, die Anzahl der doppelten Bindungen zu bestimmen.

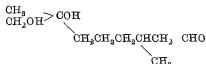
Je nach der Natur der Hydroxylgruppen verhalten sich die entstandenen Alkohole verschieden. Wenn z. B. ein Glykol vorliegt, kann bei der weiteren Oxydation unter Ringsprengung entweder eine Dicarbonsäure oder eine Ketonensäure entstehen, wir erhalten auf diese Weise Einblick in die Natur der Doppelbindung, also eine Konstitutionsaufklärung. Diese Reaktion hat beim Terpeneol, Pinen, Limonen usw. gute Früchte getragen. Interessant gestaltet sich die Anlagerung feiner, wenn man aus diesen mehrwertigen Alkoholen Wasser abzuspalten versucht, man kann alsdann neben Kohlenwasserstoffen Oxyde erhalten. So entsteht z. B. aus dem Pinen das Sabinol. Selbstverständlich können in diesen mehrwertigen Alkoholen die Hydroxylgruppen durch Halogene ersetzt werden, dies geschieht um so leichter und vollständiger, je mehr tertiäre Alkoholgruppen vorhanden sind.

¹⁾ Semmler, B 34, 3122 (1901)

Auch aus ungesättigten Aldehyden¹⁾ (Tetrahydroxygeranum-säure aus Citral, Dioxycapronsäure aus Methyläthylacrolein) und noch leichter aus ungesättigten Ketonen²⁾ können derartige Polyhydroxylderivate erhalten werden.

Die ungesättigten Aldehyde werden freilich meist primär zu den ungesättigten Säuren oxydiert³⁾

Wenn man aber die Aldehydgruppe durch Acetalisierung schützt, wird das dihydroxylierte Produkt oftmals anstandslos erhalten. So gelangten Harries und Schauwacker durch Oxydation des Citronellaldimethylacetals mit Permanganat in Acetonlösung zum Acetal eines Dioxvidihydrocitronellals



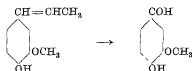
b) Spaltung der Hydroxylderivate

Die weitere Oxydation der hydroxylierten Produkte führt zur Ringsprengung und zur Bildung jener Produkte, die dem Charakter der Hydroxylgruppen entsprechend die Endprodukte sein müssen, also Säuren oder Ketone

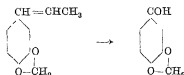
Im allgemeinen wird man am sichersten fahren, wenn man mit Permanganat weiter oxydiert, doch ist, nachdem die Doppelbindung verschwunden und damit die Hauptsache für Umlagerungen entfernt ist, ein Wechsel des Oxydationsmittels und etwa ein weiteres Arbeiten in saurer Lösung mit Chromsäure oder Salpetersäure auch oftmals am Platze

2 Oxydationen mit Ozon

Wie Otto¹⁾ und Trillat²⁾ gezeigt haben, entstehen mit Ozon aus Phenolathern mit ungesättigter Seitenkette Aldehyde. So gewinnt man aus Isoeugenol Vanillin



aus Isosafrol Piperonal



Der eigentliche Reaktionsmechanismus ist aber von diesen Forschern nicht aufgeklärt worden

Harries³⁾ hat dann die Einwirkung von Ozon auf ungesättigte Verbindungen studiert

¹⁾ Ann. Chim. Phys. (7), 13, 120 (1898) — Otto und Vorlev, D. R. P. 97 620 (1898) — D. R. P. 161 306 (1905)

²⁾ C. r. 113, 823 (1901) — Monit. scient. 1898, 351

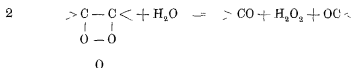
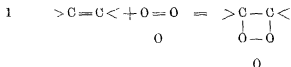
³⁾ B. 36, 1933, 2996, 3431, 3658 (1903), 37, 612, 839, 845 (1904) — Harries und Weiß, B. 37, 3431 (1904) — De Osa, Diss., Berlin 1904 — Weil, Diss., Berlin 1904 — Langheld, Diss., Berlin 1904 — Harries und Turk, B. 38, 1630 (1905) — Turk, Diss., Kiel 1905 — Reichard, Diss., Kiel 1905 — Weiss, Diss., Kiel 1905 — Harries, Ann. 343, 311 (1905) — B. 38, 1196, 1632, 2990 (1906) — Molinari und Loncini, Ch. Ztg. 29, 715 (1905) — Thieme, Diss., Kiel 1906 — Drugman, Soc. 89, 943 (1906) — Harries und Thieme, B. 39, 2844 (1906) — D. R. P. 192 565 (1906) — Weyl, B. 39, 3347 (1906) — Molinari, B. 39, 2737 (1906) — Harries, B. 39, 3667, 3728 (1906) — B. 40, 1651, 2823 (1907) — Harries und Turk,

Dabei findet, wie er nachgewiesen hat, eine Anlagerung von einem Molekül Ozon an jede Doppelbindung unter Aufhebung derselben statt, bei Anwesenheit einer CQ-Gruppe im Moleküle, also auch bei ungesättigten Säuren, lagert sich auch ein Sauerstoffatom an diese. Die so erhaltenen Körper wurden von Harries „Ozonide“ genannt, sie sind meistens gelatinöse Körper von stechendem Geruch und sind mehr oder weniger explosiv.

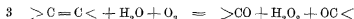
Man muß unterscheiden

- 1 Einwirkung von trockenem Ozon auf die Substanz ohne Lösungsmittel (oder in nicht dissoziierenden Lösungsmitteln)
- 2 Einwirkung von Ozon auf die Substanz bei Gegenwart von Wasser

Das erste Verfahren liefert die peroxyartigen Ozonide, das zweite bewirkt Spaltung derselben an der Stelle der doppelten Bindung zu Aldehyden oder Ketonen

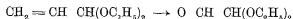


Behandelt man die Substanz gleich bei Gegenwart von Wasser mit Ozon, so kann man auch die Gleichung aufstellen

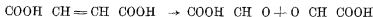


Ungesättigte Aldehyde oder deren Acetale, Ketone, sowie ungesättigte Säuren, Kohlenwasserstoffe und Amine verhalten sich dem Ozon gegenüber völlig analog.

Acroleinacetal liefert ein Semiacetal des Glyoxals

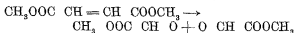


Maleinsäure wird zu Glyoxylsäure oxydiert

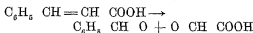


B 39, 3732 (1906) — Harries und Neisesheimer, B 39, 2846 (1906) — B 41, 38 (1908) — Harries und Langheld, Z physiol 51, 342, 373 (1907) — Gutmann, Diss, Kiel 1907, S 51 — Semmler, B 40, 4595 (1907), 41, 386 (1908) — Harries, B 41, 672 (1908) — Gottlob, Ch Ztg 82, 67 (1908) — Haworth und Perkin, Soc 93, 588 (1908) — Langheld, B 41, 1023 (1908) — Harries, B 41, 1227, 1700, 1701, 3098 (1908) — Staudinger, B 41, 1498 (1908) — Harries und Himmelmann, B 41, 2187 (1908)

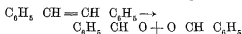
Aus Fumarsäuremethylester erhält man Glyoxylsäuremethylester



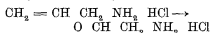
Zimtsäure wird zu Benzaldehyd und Glyoxylsäure oxydiert



In Wasser suspendiertes Stilben liefert langsam Benzaldehyd



Allylaminchlorhydrat wird oxydiert zu Aminoacetaldehydchlorhydrat



Auch Verbindungen mit zwei Doppelbindungen, z. B. das 2,6-Dimethylheptadien 2,5, liefern analoge Verbindungen, doch reagieren cyclische Kohlenwasserstoffe mit konjugierten Doppelbindungen manchmal nur mit einem Molekül Ozon

Eine ganze Anzahl bisher schwer oder überhaupt nicht zugänglicher Aldehyde, Dialdehyde, Ketoaldehyde und Aminoaldehyde kann nach diesem Verfahren leicht gewonnen werden. Da die entstehenden Aldehyde oder die entsprechenden Säuren meist leicht nachweisbar sind, so kann diese Methode auch zur Konstitutionsbestimmung ungesättigter Körper Anwendung finden.

Ausführung der Versuche mit Ozon

Die beiden weiten Rohren A (Fig. 186), welche durch mit Paraffin getränkte Korkstopfen verschlossen und untereinander verbunden sind, werden in eine Kaltmischung gebracht und das erste Rohr mit der

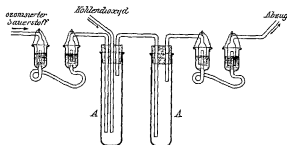


Fig. 186

zu oxydierenden Substanz beschickt. An diesem Gefaße befindet sich noch ein Einleitungsrohr für Kohlendioxyd. Diese Vorrichtung hat den Zweck, die Explosionsgefahr herabzusetzen und hat auch in

manchen Fällen Erfolg gehabt. Das zweite Gefäß dient als Reservoir für eventuell überspritzende oder überschaumende Substanz. Das Ableitungsröhr führt in den Abzug. Als Dichtungen dienen Quecksilberverschlüsse, System Siemens und Halske.

Zur Darstellung der Ozonide arbeitet man mit trockenen Chloroformlösungen, seltener mit Hexan oder Chloräthyl, wodurch ebenfalls die Explosionsgefahr herabgesetzt wird, doch ist immerhin, namentlich beim Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum (wobei die Wasserbadtemperatur nicht über 20° steigen darf), Vorsicht am Platze.

Das Ende der Reaktion sieht man gewöhnlich daran, daß beim Einleiten des Ozons keine weißen Nebel mehr auftreten. Pro Gramm Substanz rechnet man dazu gewöhnlich $\frac{3}{4}$ —2 Stunden.

Zur Reinigung kann man die Ozonide in wenig Essigester oder Aceton aufnehmen und durch niedrigsiedenden Petroläther fallen.

Zur Zeilegung werden die Ozonide in Eiswasser gegossen bzw. mit Eiswasser aus dem Kolben herausgespült, einige Zeit sich selbst überlassen und dann ganz allmählich auf dem Wasserbade am Rückflußkühler so lange erhitzt, bis man sieht, daß sie verschwunden sind oder sich verändert haben.

Manchmal empfiehlt es sich, die öligen Ozonide direkt mit Wasserdampf zu behandeln, doch ist hierbei Vorsicht am Platze. Ungesättigte Säuren kann man in Wasser lösen¹⁾ und dann Ozon einleiten.

Beispiel

Untersuchung der Olsäure

5 g. olsäures Natrium werden in 100 ccm Wasser gelöst, die Lösung filtriert und nachher ca. 4—5 Stunden mit Ozon behandelt.

Es entsteht eine milchige Suspension, aus der sich der Nonylaldehyd nur schwierig durch Äther ausschütteln läßt. Deswegen wird besser im Vakuum eingedampft, wobei der größte Teil des Aldehyds mit den Wasserdämpfen übergeht. Derselbe wird nunmehr mit Äther aufgenommen, auch läßt sich der noch im Rückstande verbliebene Anteil jetzt bequemer durch Äther isolieren. Beide Auszüge vereint liefern nach dem Verdunsten des Äthers und nach dem Trocknen ein farbloses Liquidum, ca. 2 g., von dem reichlich die Hälfte unter 15 mm Druck bei 80—85° siedet und aus Nonylaldehyd besteht.

Der Rückstand des Nonylaldehyds siedet unter 15 mm Druck bei 120—145° und besteht aus Pelargonsäure.

In der im Vakuum eingeengten und ausgeätherten wässrigen Lösung befindet sich der andere Spaltungsanteil in Form des Natriumsalzes. Zu seiner Isolierung wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Beim Verdampfen des letzteren hinterbleibt ein weißer, fettglänzender Körper, der sich

¹⁾ Ev. in Form ihres Alkalisalze

aus heißem Wasser umkristallisieren läßt. Er schmilzt dann bei ca. 86°. Diese Substanz besteht zum größten Teile aus Azelainsäure, enthält aber noch einen aldehydischen Bestandteil, wie aus ihrem Verhalten gegen ammoniakalisches Silbernitrat hervorgeht, beigemengt. Oxydiert man daher das Rohprodukt mit verdünnter Permanganatlösung, so erhält man nachher eine schöne, weiße, in Blättern kristallisierende Säure, welche bei 106° schmilzt und reine Azelainsäure ist.

Die Ozonide hydroaromatischer Verbindungen sind, sofern sie durch Anlagerung von Ozon an eine im sechsgliedrigen Ringe vorhandene Doppelbindung entstanden sind, durch Wasser nur sehr schwer zerlegbar¹⁾. Sie lassen sich aber reduzieren, und hierbei bilden sich entweder dieselben Aldehyde bzw. Ketone, welche bei der Spaltung mit Wasser entstehen sollten, oder bei weitergehender Einwirkung der reduzierenden Agenzien die zugehörigen Alkohole.

Die Reduktion wird mit Aluminiumamalgam²⁾ in ätherischer Lösung ausgeführt.

Man reduziert so lange, bis eine abfiltrierte Probe keine

Ozonidreaktionen

mehr anzeigt. Betupfen mit konzentrierter Schwefelsäure, Verpuffung, Entfärben von Indigo- und Permanganatlösung, Wasserstoffsuperoxydreaktion mit Äther, Kalumbichromat und Schwefelsäure, Fiemachen von Jod aus Jodkalium.

Dann wird vom Aluminiumschlamm abgepfeift, derselbe mehrfach mit Äther ausgekocht und die vereinten Lösungen in geeigneter Weise weiter behandelt.

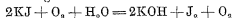
Sehr leicht wirkt Ozon auf nicht hydrierte aromatische Kohlenwasserstoffe ein und liefert dabei leicht zersetzliche Ozonide.

Ein geeigneter Ozonentwickler ist von Glasbläser Müller, Kiel, zu beziehen. Zum Betriebe dient Wechselstrom, ca. 2 Amp. 110 Volt, der in einem Öltransformator auf ca. 10000 Volt gespannt wird. Der Sauerstoff ist sorgfältig zu trocknen.

Zur

Bestimmung des Ozongehalts

wird das Gas in eine neutrale Lösung von Jodkalium geleitet, wo es nach der Gleichung



Jod ausscheidet, das nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure durch $\frac{n}{10}$ -Thiosulfatlösung titrimetrisch gemessen wird.

¹⁾ Ebenso resistent ist das Ozonid der Cholsäure, Langheld, B. 41, 1024 (1908) — Cholesterin Dorée und Gardner, Soc. 98, 1329 (1908) — Langheld, B. 41, 878 (1908) — Diels, B. 41, 2597 (1908).

²⁾ Darstellung Seite 83.

Es ist notwendig, daß man die Jodkaliumlösung erst nach dem Einleiten des Ozons ansäuert. Man darf, wie Ladenburg und Quasig¹⁾ gezeigt haben, das Gas nicht in eine angesäuerte Jodkaliumlösung schicken, weil man sonst um etwa 50% zu hohe Werte erhält.

$$1000 \text{ cm } ^{n/10}\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ entspr. } \frac{\text{O}_3}{20} = \frac{48}{20} = 2,4 \text{ g Ozon}$$

Daraus ergeben sich, wenn

n die verbrauchten cem $^{n/10}\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung,

s das Gewicht des zu ozonisierenden Gases in Gramm

ist, die Gewichtsprocente des Gases an Ozon zu

$$x = \frac{0,24n}{s}$$

3 Indirekte Oxydation

Aliphatische Säuren mit einer Doppelbindung lassen sich auch manchmal durch Überführen in Dibromfettsäure und zweimalige Bromwasserstoffabspaltung in Säuren mit dreifacher Bindung überführen, die nach den weiter unten gegebenen Methoden auf die Lage ihrer dreifachen Bindung untersucht werden können.²⁾

Achter Abschnitt

Abbau von Substanzen mit dreifacher Bindung.

1 Einwirkung von Oxydationsmitteln

Kaliumpermanganat. Auch hier dürfte prima die Anlage von Hydroxylen statthaben, und zwar von je zwei Hydroxylen an je ein Kohlenstoffatom. Da derartige Substanzen nicht beständig zu sein pflegen, erhält man die durch Wasserabspaltung aus ihnen hervorgehenden Diketonsäuren. So entsteht aus Stearolsäure Stearoxylsäure.³⁾

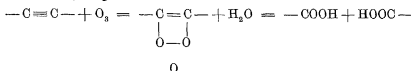
¹⁾ B 34, 1184 (1901)

²⁾ Otto, Ann 135, 227 (1865) — Overbeck, Ann 140, 42 (1866) — Schröder, Ann 143, 24 (1867) — Hausknecht, Ann 143, 41 (1867) — Holt, B 24, 4128 (1891) — Klatt, B 29, 2232 (1896) — Haase, Diss., Königsberg 1903 — Haase u. Stützer, B 36, 3601 (1903)

³⁾ Hazura, M 9, 470 (1888) — Hazura und Graßner, M 9, 952 (1888)

Ganz analog wirkt Salpetersäure ¹⁾ Behenolsäure wird in Behenoxylsäure übergeführt. Bei weitergehender Oxydation wird die Kette zwischen den beiden Carboxylgruppen gesprengt und aus den letzteren Carboxyle gebildet.

Ozon²⁾ reagiert nach dem Schema



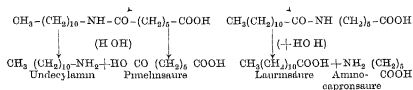
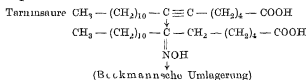
manchmal mit explosionsartiger Heftigkeit (Phenylpropionsäure) so daß meist starkes Verdünnen mit Tetrachlorkohlenstoff notwendig ist.

2 Indirekte Oxydation

Behandelt man Substanzen mit dreifacher Bindung bei niedriger Temperatur mit konzentrierter Schwefelsäure und zerlegt die Reaktionsprodukte mit Wasser, so erfolgt Hydratation und Bildung von gesättigten Ketonen resp. Ketonensäuren ³⁾.

Wenn man diese mit Hydroxylamin kondensiert, so entstehen Oxime, die durch Beckmannsche Umlagerung gespalten werden können.

Beispiel



¹⁾ Overbeck, Ann **140**, 42 (1866) — Hausknecht, Ann **143**, 46 (1867) — Spieckermann, B **28**, 276 (1895) — Arnaud, Bull **(8)**, 27, 487 (1902).

²⁾ Thieme, Diss, Kiel 1906, S. 15 — Haines, B **40**, 4905 (1907), **41** 1227 (1908) — Siehe hierzu Molinari, B **41**, 585, 2784 (1908).

³⁾ Béhal, Ann ch **(6)**, **15**, 208, 412 (1888), **16**, 370 (1889) — Holt u. Baueh, B **26**, 838 (1893) — Baruch, B **26**, 1867 (1893), **27**, 176 (1894) — Jacobson, B **26**, 1869 (1893) — Goldsobel, B **27**, 3121 (1894) — Arnaud, Bull **(8)**, **27**, 489 (1902) — Michael, B **39**, 2143 (1906).

Zweites Kapitel

Alkalischemelze.

1 Geschichtliches und allgemeine Bemerkungen.

Im Jahre 1822 fand Bussy¹⁾, daß beim Glühen von Kohle mit Atzkali neben Wasserstoff und Kohlenoxyd Kaliumcarbonat und Kohlenwasserstoffe gebildet werden

Gay-Lussac²⁾ konstatierte dann, daß zahlreiche organische Verbindungen, wie Baumwolle, Zucker, Starkemehl, Gummi, Weinsäure und andere, beim Schmelzen mit Atzkali neben Wasserstoff reichliche Mengen von Oxalsäure liefern, eine Beobachtung, die sehr bald praktische Verwertung fand

Possoz³⁾ hat denn auch gerade beim Bearbeiten dieses Problems als Erster die verschiedenartige Wirkungsart von Kali und Natron eingehend studiert

Wohler und Liebig⁴⁾ konstatierten 1832, daß Bittermandelöl, mit festem Kalihydriat erhitzt, bei Luftabschluß benzoesaures Kalium und reinen Wasserstoff liefert „Die Bildung von benzoesaurem Kali aus dem Öl, wenn dieses ohne Luftzutritt mit Kalihydriat erhitzt wird, ist demnach durch eine Wasserzersetzung bedingt, wobei das Wasser des Hydrats 1 Atom Sauerstoff aufnimmt, während der Wasserstoff als Gas entweicht“

Persoz zeigt in seiner „Introduction à l'étude de la chimie moléculaire“, daß die Reaktion von Gay-Lussac eine ganz allgemeine sei, und schlägt vor, die bei der Einwirkung des Alkalis entwickelte Wasserstoffmenge zur quantitativen Analyse der organischen Substanzen zu verwerten Er teilt auch noch mit, daß aus Essigsäure und Aceton bei dieser Reaktion Methan gebildet wird⁵⁾

¹⁾ J. pharm. 8, 266 (1822)

²⁾ Ann. Chim. Phys. 41, 398 (1829)

³⁾ C. r. 47, 207, 648 (1858)

⁴⁾ Ann. 3, 263, 261 (1832)

⁵⁾ Revue scient. 1, 51

Über die Zersetzung organischer Materien durch Baryt berichten Pelouze und Millon¹⁾, sie leiteten u a Alkohol und Naphthalin über stark erhitzten Baryt und beobachteten im ersteren Falle das Auftreten eines dem Sumpfgas „isomeren“ Gases neben Carbonatbildung, im zweiten Falle das Auftreten von freiem Wasserstoff

Gleichzeitig teilt Dumas²⁾ Versuche mit, essigsäures oder chlor-essigsäures Alkali durch Erhitzen mit Atzbaryt zu zersetzen, er erhielt dieselben Resultate wie Persoz, ohne indessen auf dessen Arbeiten Bezug zu nehmen, worauf Pelouze und Millon in ihrer zitierten Arbeit aufmerksam machen

In ihrer Arbeit „Über die chemischen Typen“ berichten dann Dumas und Stas³⁾ über die Verwandlung von Alkohol in Essigsäure durch Erhitzen mit Kalkkalk (chaux potassée) und über die Oxydation des Fuselols zu Baldriansäure sowie einige andere weniger durchsichtige Reaktionen⁴⁾. Während Dumas und Stas, was sie ausdrücklich betonen, ein Schmelzen des Kalis auszuschließen bemüht waren — was der Kalkzusatz auch erreichen heß —, um in Glasgefäßen arbeiten zu können, arbeitet bereits im selben Jahre Vauquelin⁵⁾ ganz so, wie es seither im Laboratorium üblich geblieben ist, in einer Silberschale, in welcher das Gemenge der zu oxydierenden Substanz (Olsäure, Elaidinsäure) mit Kalihydrid und wenigen Tropfen Wasser unter Umrühren bis zum Schmelzen des Kalis und bis zur beginnenden Wasserstoffentwicklung erhitzt wurde

Die Einwirkung von schmelzendem oder stark erhitztem Kali auf stickstoffhaltige Substanzen hat auch schon Gay-Lussac⁶⁾ an Seide, Leim und Harnsäure studiert. Es wurden dabei Wasserdampf und Ammoniak beobachtet. Faraday hatte ebenfalls⁷⁾ derartige Versuche angestellt. Berzelius schreibt dann⁸⁾ später „Bei der

¹⁾ Ann 33, 182 (1840) — Nach ihnen haben Austin und Higgin schon im 18. Jahrhundert „die Bildung von Sumpfgas oder wenigstens eines damit isomeren Gases, bei Destillation von essigsäurem Kali beobachtet“

²⁾ Ann 33, 179 (1840)

³⁾ Ann 35, 134 (1840) — Sie schreiben dabei „Schon Liebig hat gefunden, daß das in Alkohol aufgeloste Kali, beim Verdampfen an der Luft, einen Essigsäure enthaltenden Rückstand hinterläßt“ — Einwirkung von Kalikerde auf Benzoesäure Mitscherlich, Ann 9, 43 (1834) — Von Atzkali auf Ameisensäure Pelouze, Ann 2, 87 (1832) — Auf Elaidinsäure Meyer, Ann 35, 183 (1840) — Auf Margarinsäure und Olsäure Bussy, Ann Chim Phys, Augustheft 1833 — Ann 9, 263 (1834) — Siehe ferner Peligot, Ann 11, 277 (1834), 12, 39 (1839) — Ann Chim Phys 73, 133 (1834)

⁴⁾ Diese Arbeit gilt — wie aus Obigem zu ersehen mit Unrecht — als der Ausgangspunkt für die Ausübung der „Kalischnmelze“ Siehe Hofmanns Nachruf auf Stas, B 25, 3 (1892) — Graebe u Kraft, B 39, 794 (1906) — M u J, 2. Aufl., I, 1, 247 Anm (1907)

⁵⁾ Ann 35, 210 (1840)

⁶⁾ Ann Chim Phys 41, 339 (1829) — Pogg 17, 171, 528 (1839)

⁷⁾ Pogg 3, 455 (1825) — Journ of Science 19, 16 (1826) — Berzelius, Jb 6, 80 (1827) — Brief von Wohler an Liebig vom 29 April 1841 (Briefwechsel S 228)

⁸⁾ J pr (1) 23, 231 (1841)

Bearbeitung für meinen Jahresbericht von Dumas' interessanter Abhandlung über die Zerlegung der organischen Stoffe durch Einwirkung von Kalihydrat ist mir aufgefallen, daß stickstoffhaltige Körper dabei ihren ganzen Stickstoffgehalt als Ammoniak abgeben müssen, welchen man in Salzsäure, wie Kohlensäure in Kalilauge, auffängt und als Platinsalmiak wiegt. Ich verfolge mit Plantamour diese Idee. Wir machen die Versuche ganz so wie die gewöhnlichen organischen Analysen und lassen die Dämpfe durch ein Stück ungemischtes und stark ehitstes Gemenge von Kalihydrat und Kalkeidehydrat streichen. "Weiteres hat Berzelius über dieses Thema nicht publiziert, dagegen haben Varrentrapp und Will¹⁾ in Liebig's Laboratorium kurze Zeit darauf ihre auf den gleichen Prinzipien basierte Methode zur quantitativen Stickstoffbestimmung publiziert, wozu sie durch Liebig's Vermittelung von Wohler schon vor Anstellung der Berzelius'schen Versuche angeregt worden waren,"²⁾ der selbst schon den Stickstoff der Harnsäure in dieser Weise bestimmt hatte³⁾.

Das Wesen der Alkalischemelze besteht in einer durch die Zersetzung des vorhandenen Wassers bedingten gleichzeitigen Sauerstoff- und Wasserstoffentwicklung.

Je nach der Natur der gleichzeitig gegenwärtigen Substanz kann demnach Oxydation, Reduktion oder beides erfolgen.

Während die Methode von Varrentrapp und Will die reduzierende Kraft der Schmelze ausnutzt, bestimmt man bei der Analyse der hochmolekularen Alkohole nach Dumas und Stas, bzw. Hell sowohl den entwickelten Wasserstoff als auch die durch Oxydation gebildete Säure⁴⁾.

Sonst pflegt aber fast ausschließlich⁵⁾ die Oxydationswirkung verwertet zu werden, und man hat schon frühzeitig gelernt, die Wasserstoffentwicklung, die der Oxydation entgegenwirkt, durch passende Zusätze zu annulieren.

So gab Fritzsche der Schmelze chloisäures Kalium zu,⁶⁾ und Liebig benutzte zum gleichen Zwecke den Braunstein⁷⁾.

Diese Angaben sind aber vollständig in Vergessenheit geraten, so daß allgemein J. J. Koch, der 1873 dieses Verfahren in die Technik einführte, als Erfinder der Oxydationsschemelzen gilt.⁸⁾

¹⁾ Ann 39, 265 (1841) — Siehe S 193

²⁾ Wohler, in Berzelius Jb 21, 159, Anm (1842)

³⁾ Brief Wohlers an Liebig vom 30 Okt 1840 (Briefwechsel Wohler Liebig I, 165)

⁴⁾ Siehe S 440

⁵⁾ Reduzierende Schmelzen unter Zusatz von Eisenpulver, schwefligsauren Salzen oder Natriumthylat Baeyer und Emmerling, B 2, 679 (1868) — Fr P 322387 (1902) — D R P 152088 (1904)

⁶⁾ Ann 39, 82 (1841)

⁷⁾ Ann 39, 92 (1841)

⁸⁾ Friedländer I, 301 (1888) — Lassar-Cohn, Arbeitsmethoden, 4 Aufl., 1907, S 82

Wasserhaltige Alkalien können nun bei höherer Temperatur folgende Reaktionen veranlassen

1 Wie schon erwähnt, eine Zerlegung des Wassers in Sauerstoff und Wasserstoff, und infolge davon gleichzeitige Reduktionswirkung und Oxydationswirkung. Je nach dem Charakter der gleichzeitig vorhandenen organischen Substanz wird entweder nur eine dieser beiden Wirkungen oder werden beide in die Erscheinung treten

2 Die einfache Hydroxylwirkung, welche als Ionenwirkung im Schmelzfluß anzusehen ist

3 Die kondensierende Wirkung, welche Alkalien überhaupt zukommt

In den kompliziertesten Fällen machen sich alle drei Arten von Wirkungen nebeneinander geltend die Folge davon ist, daß der Reaktionsverlauf an Einheitlichkeit und Durchsichtigkeit einbüßt und die Resultate der Schmelze an Beweiskraft für die Entscheidung von Konstitutionsfragen verlieren

2 Ausführung der Alkalschmelze

Als meist verwendetes Alkali dient das Kaliumhydroxyd, doch wird auch oftens Atznatron und, oftmals mit besonderem Erfolge, ein Gemisch von Atzkalk und Atznatron benutzt

Der in der Technik in Spezialfällen notwendige Einsatz des ganzen, oder eines Teiles des Alkalis durch ein Erdalkali, wie Kalk, Baryt oder Magnesia, hat für die Laboratoriumspraxis vorläufig keine Bedeutung

Über die Anwendung von Kalkkalk siehe S 449 ff

Allgemeine Regeln für die Ausführung der Schmelze lassen sich kaum aufstellen, denn dieses Verfahren muß mehr als die meisten anderen der Natur der zu untersuchenden Substanz angepaßt werden allgemein gilt nur, daß man trachten soll, die Schmelze bei möglichst niedriger Temperatur auszuführen, und daß man in geeigneter Art für eine möglichst gleichmäßige Erhitzung sorgt

Letzterem Umstande wird durch Ruhieren, am besten mittels eines mechanischen Ruhiers (Turbine) Rechnung getragen

Liebermann hat¹⁾ einen sehr brauchbaren Apparat zur Ausführung der Schmelzen angegeben, dessen Konstruktion aus Fig 187 ersichtlich ist

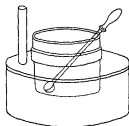


Fig 187

Der Apparat besteht aus einem Schmelzkessel nebst zugehörigem Löffel aus reinem Nickel und einem kupfernen Bade. Das Bad kann mit hochsiedenden Substanzen, Naphthalin, Anthracen, Antra-

¹⁾ B 21, 2528 (1888)

chmon usw. beschickt und die Schmelze dadurch bei der Siedetemperatur dieser Verbindungen ausgeführt werden.

Bei genügender Übung kann man übrigens meist mit einer in ein Ölbad gesenkten Nickel- oder Silberschale auskommen, oder erhitzt sogar mit direkter Flamme.

Graebe und Kraft empfehlen¹⁾ die Verwendung eines Nickeltegels, der im Ölbad erhitzt wird, und die Anwendung eines Eisenspatels, der mittels Ruhrwerk die Masse durchmischt.

Man erhitzt auf 200—300°, etwa nach folgendem Beispiel:

5 g o Kresol, 50 g Atzkali von ca. 90 Proz. und 10 g Wasser werden auf 200—220° (im Ölbad gemessen) erhitzt, und unter Umrühren 34 g Bleisuperoxyd nach und nach eingebracht (Theoretisch sind 33,3 g Superoxyd, entsprechend 3 Molekule nötig).

Es erfolgt rasch Reduktion zu Bleioxyd, welches sich zum größten Teile kristallinisch ausscheidet. Die Dauer der Schmelze beträgt eine Stunde.

Der größte Teil des Alkalis wird mit Schwefelsäure neutralisiert, darauf vom Bleioxyd abfiltriert, das Filtrat sauer gemacht und die Flüssigkeit samt der darin suspendierten Fällung von Säure und von Bleisulfat mit Äther ausgezogen. Es werden 42 g Salicylsäure erhalten. Eventuell vorhandenes unverändertes Kresol trennt man mit Ammonium- oder Natriumcarbonat ab.

Der Zusatz von Bleisuperoxyd — in Fällen, wo wie bei der Chinasäure damit zu heftige Reaktion eintritt von Bleioxyd — bewirkt, durch Verhinderung der Wasserstoffentwicklung, wesentliche Verbesserung der Ausbeute, daß aber auch durch diesen Kunstgriff die reduzierende Wirkung der Schmelze nicht völlig paralysiert werden kann, zeigt das Verhalten der Sulfosäuren der Homologen des Benzols, welche dabei ganz allgemein so reagieren, daß die Alkylgruppen durch Carboxyl und die Sulfogruppen durch Wasserstoff ersetzt werden.²⁾

Statt mit geschmolzenem Atzkali in offenen Gefäßen zu arbeiten, zieht man es in neuerer Zeit vielfach vor, mit konzentrierten Laugen unter Druck zu erhitzen. Oftmals lassen sich auch mit alkoholischer Lauge bessere Resultate erzielen, oder ist das Arbeiten in geschlossenen Röhren (Autoklaven) überhaupt unnötig oder schädlich.

Es wird hierbei dann im wesentlichen nur die verseifende Wirkung des Alkalis ausgenutzt.

Zuerst hat namentlich Piccard³⁾ gezeigt, daß man oft bei Anwendung von verdünnten, wässrigen oder alkoholischen Laugen bei niedriger Temperatur die Spaltungsstücke leichter und in unversehrtem Zustande fassen kann.

Beispiel einer Schmelze mit alkoholischem Kali.⁴⁾

Dimethyldiphenylanthren aus Tetramethyldianthracenonyl

¹⁾ B 39, 795 (1906)

²⁾ Graebe und Kraft, B 39, 2507 (1906)

³⁾ B 7, 888 (1874)

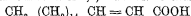
⁴⁾ Mansfeld, Diss., Zürich 1907, S. 45

3 g Substanz wurden mit 90 g einer genau bei 175° siedenden Lösung von Kaliumhydroxyd in Alkohol (96%ig) drei Stunden lang in lebhaftem Sieden gehalten (Das alkoholische Kali wurde dargestellt, indem eine klare, möglichst konzentrierte Lösung von Kaliumhydroxyd in Äthylalkohol so weit eingedampft wurde, bis das Thermometer in der Flüssigkeit 175° zeigte) Die erkaltete Reaktionsmasse wurde mit 750 ccm Wasser versetzt und dann bei Siedetemperatur Luft durch die weinrote Lösung geleitet Der zum Teil in Form seines alkalischen Reduktionsproduktes — durch die gleichzeitige Reduktionswirkung des alkoholischen Kalis¹⁾ — vorhandene Farbstoff fiel dabei vollständig aus, die Lösung wurde farblos Nach dem Übersättigen mit Salzsäure wurde der Farbstoff abfiltriert, getrocknet und aus Nitrobenzol umkristallisiert

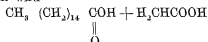
3. Kalkschmelze der aliphatischen Säuren

Eine der ersten und meist studierten Anwendungen dieser Methode betraf den Abbau der Säuren der Fettreihe Namentlich die Frage nach der Lage der Doppelbindung der Ölsäure und ähnlicher Verbindungen schien sich leicht auf Grund der Beobachtung lösen zu lassen, daß diese Substanzen durch schmelzendes Alkali in zwei Säuren zerlegt wurden, eine Operation, die oftens annähernd quantitativ verlief

So erschien es einleuchtend,²⁾ daß die Ölsäure als

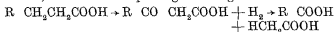


zu formulieren sei, da sie in glatter Reaktion³⁾ in Palmitinsäure und Essigsäure gespalten wird



Es hat sich seither gezeigt, daß alle Fettsäuren mit normaler Kette derart gespalten werden, daß die Sprengung der Kette zwischen α - und β -Kohlenstoffatom stattfindet

Nach Wagner⁴⁾ sind dabei als Zwischenprodukte β -Ketonsäuren anzunehmen, die der Säurespaltung unterliegen



es entsteht also immer Essigsäure und eine Säure, die um zwei Kohlenstoffatome ärmer ist als die Stammsubstanz

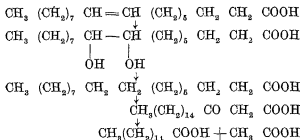
Ungesättigte Säuren werden, ganz gleich wo die Doppelbindung gelegen ist, durch den bei der Schmelze naszierenden Wasserstoff zu Fettsäuren reduziert, wahrscheinlich im Wege über die Dioxysäuren, die Spaltung der Ölsäure ist demnach folgendermaßen zu formulieren

¹⁾ Siehe auch Anm. 5 auf Seite 418

²⁾ Marasse, B. 2, 359 (1869)

³⁾ Edmed, Soc. 73, 632 (1898)

⁴⁾ Wagner, B. 21, 3353 (1888)



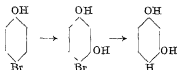
Die Kalischmelze ist somit zur Konstitutionsbestimmung ungesättigter Säuren nicht zu verwenden

4. Ersatz von Halogen in aromatischen Verbindungen durch die Hydroxylgruppe.

Diese Reaktion, welche mehrfach zum Stellungsnachweise von Halogen in cyclischen Verbindungen gedient hat,¹⁾ ist auch nicht mehr als verlässlich zu bezeichnen, seit man gefunden hat, daß bei dieser Reaktion Umlagerungen stattfinden können

So erhält man aus den beiden bekannten Dichlor- und Dibromanthrachinonen und ebenso aus Tri- und Tetraabromanthrachinon dasselbe 1,2-Dioxyanthrachinon, das Alizarin²⁾

1,3-Dioxybenzol (Resorcin) wird³⁾ sowohl aus m-, als auch aus o- und p-Bromphenol beim Schmelzen mit Kali erhalten dabei wird sonderbarerweise nur aus p-Bromphenol ausschließlich Resorcin erhalten, während o- und m-Bromphenol daneben noch Brenzcatechin liefern Ebenso entsteht Resorcin aus p-Chlorbenzolsulfosaure⁴⁾ Diese Umlagerungen lassen sich unschwer so deuten, daß nach stattgehabter Oxydation (Eintritt einer zweiten Hydroxylgruppe) durch Einwirkung des naszierenden Wasserstoffs Halogen gegen Wasserstoff ausgetauscht wird



Vielleicht wird auch noch die Beobachtung von Tilmstra von Wichtigkeit werden, daß o- und p-Chlor- und Bromphenol mit Kaliumcarbonat erhitzt, ohne Atomverschiebung in die Dioxyverbindungen übergehen⁵⁾

¹⁾ Woidel und Blau, M 6, 664 (1885) — Kircher, Ann 238, 349 (1887)

²⁾ Hammerschlag, B 19, 1109 (1886)

³⁾ Fittig u Meger, B 7, 1177 (1874), 8, 362 (1877) — Siehe hierzu auch Blanksma, Chemisch Weekblad 5, 93 (1908)

⁴⁾ Oppenheim und Vogt, Suppl 6, 376 (1868)

⁵⁾ Chemisch Weekblad 5, 90 (1908)

5 Ersatz der Sulfogruppe aromatischer Verbindungen durch Hydroxyl.

Diese präparativ und technisch so außerordentlich wichtige Reaktion, die nahezu gleichzeitig von Wurtz¹⁾, Dusart²⁾, und Kekulé³⁾ aufgefunden wurde, ist für die Konstitutionsbestimmungen aber auch nicht ohne weiteres verwertbar, da auch hier Umlagerungen beobachtet worden sind.

So erhält man nicht nur, wie schon erwähnt, aus p-Chlorbenzolsulfosaure, sondern auch aus Phenol-p-Sulfosaure Resorcin⁴⁾.

In der Naphthalinreihe gilt die Regel, daß in α -Stellung befindliche Sulfogruppen viel leichter durch Hydroxyl ersetzbar sind, als die in β -Stellung befindlichen. Doch gibt es auch Ausnahmen von dieser Regel. So ergibt die α -Naphthylaminsulfosaure 1 4 6 in der Kalischmelze 1-Amino-6-naphthol-4-sulfosaure, und dann 1 6-Dioxynaphthalin-4-sulfosaure⁵⁾.

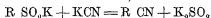
Die α_1 -Oxy- β_1 -naphthoe- $\alpha_2\beta_4$ -disulfosaure liefert $\alpha_2\beta_4$ -Dioxynaphthalin- α_2 -sulfosaure⁶⁾ und die 1-Oxy-2-naphthoe-4 7-disulfosaure gibt 1 7-Dioxy-2-naphthoe-4-sulfosaure⁷⁾.

Weiteres über das Verhalten von Sulfosäuren der Naphthalinreihe in der Kalischmelze: A. Winther, Patente der organ. Chemie I, 739 (1908).

Während also die Kalischmelze für die Ortsbestimmung der Sulfogruppe nicht immer verwertbar ist, sind hierfür zwei Methoden in sehr vielen Fällen wohl geeignet, welche den Ersatz der Sulfogruppe durch Carboxyl ermöglichen.

6 Ersatz der Sulfogruppe durch den Cyanrest

Wird ein Gemenge des sulfosauren Salzes (am besten des Kalkum, weniger gut des Calcium- oder Natriumsalzes) mit Cyankalkum oder noch besser nach Witts Vorschlag⁸⁾ mit entwässertem Ferriocyankalkum der trockenen Destillation unterworfen, so findet nach der Gleichung



Verwandlung des sulfosauren Salzes in Nitril statt⁹⁾

¹⁾ C r 64, 749 (1867)

²⁾ C r 64, 759 (1867)

³⁾ C r 64, 752 (1867)

⁴⁾ Kekulé, Z f Ch 1867, 301

⁵⁾ Friedländer und Lucht, B 26, 3034 (1893) — D R P 68232 (1894) — D R P 104902 (1899),

⁶⁾ D R P 81938 (1895)

⁷⁾ D R P 84653 (1895)

⁸⁾ B 6, 448 (1873)

⁹⁾ Meiz, Z f Ch 1868, 33 — Garlick, Z f Ch 1869, 551 — Ireland, Z f Ch 1869, 104 — Meiz und Muhlhauser, B 8, 709 (1870) — Fittig und Ramsay, Ann 168, 246 (1873) — Dobner, Ann 172, 111, 116 (1874) — Vieth, Ann 180, 305 (1875) — Nolting, B 8, 1113 (1875) — Baith und Senhofer, B 8, 1481 (1875) — Liebermann, B 18, 47 (1880) — Ekstrand, J pr (2), 38, 139, 241 (1888) — B 21, R 834 (1888)

Bei der Ausführung der Reaktion trachtet man, die Temperatur möglichst wenig hoch steigen zu lassen, und das entstandene Nitril möglichst rasch aus dem Bereiche der heißen Gefäßwände zu entfernen, um Verkohlungen und Rückbildung von Kohlenwasserstoffen hintanzuhalten. Man nimmt zu diesem Behufe einen indifferenten Gasstrom zu Hilfe oder arbeitet mit Benutzung der Luftpumpe.¹⁾

In halogensubstituierten Sulfosäuren kann zugleich das Halogen durch die Cyangruppe ersetzt werden,²⁾ eine Reaktion, die sonst in der aromatischen Reihe nicht so leicht verläuft.³⁾

Diese Methode ist übrigens in ihrer Anwendung nicht auf die aromatische Reihe beschränkt, findet vielmehr auch in der Pyridin-,⁴⁾ Chinolin-^{1) 5)} und Isochinolinreihe⁶⁾ vielfache Anwendung.

Wenn auch im allgemeinen hierbei glatte Substitution stattzufinden pflegt, darf doch nicht außer acht gelassen werden, daß bei der hohen Reaktionstemperatur die Sulfogruppen selbst umgelagert werden können, wodurch die Resultate zweideutig werden können.

So entsteht aus Orthochinolinsulfosäure in reichlicher Menge Metacyanochinolin.

Die Nitrile werden, meist ohne daß eine besondere Reinigung derselben vorher nötig wäre, (nach den Angaben auf Seite 829) in die korrespondierenden Säuren verwandelt, will man die Rohprodukte reinigen, so wäscht man sie mit Natronlauge, destilliert im Wasserdampfstrom, und destilliert nochmals fraktioniert, eventuell im Vakuum.

7 Direkte Ubeiführung von Sulfosäuren in Carbonsäuren mit Natriumformiat

Dieses von V. Meyer aufgefunden Verfahren⁷⁾ ist namentlich in solchen Fällen von Vorteil, wo, wie bei der Sulfobenzoesäure, das Reaktionsprodukt nicht unzersetzt flüchtig ist, und daher nach der Cyankaliummethode nicht erhalten werden kann.

Gleiche Gewichtsteile des sulfosauren Kaliums und gut getrockneten ameisensauren Natriums werden innig gemischt, und in einer Porzellanschale über offenem Feuer unter beständigem Umrühren anhaltend

¹⁾ Lellmann und Reusch, B 22, 1391 (1889)

²⁾ Barth und Senhofer, Ann 174, 242 (1874) — Limpricht, Ann 180 88, 92 (1875)

³⁾ Merz und Schelnberger, B 8, 918 (1875) — Merz und Weith, B 10, 746 (1877)

⁴⁾ O. Fischer, B 15, 63 (1882)

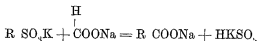
⁵⁾ O. Fischer und Bedali, B 14, 2574 (1881) — La Coste, B 15, 196 (1882) — O. Fischer und Willmack, B 17, 440 (1884) — O. Fischer und Körner, B 17, 765 (1884) — La Coste und Valeur, B 20, 99 (1887) — Lellmann und Lange, B 20, 1449 (1887) — Lellmann und Reusch, B 21, 397 (1888) — Richard, B 23, 3489 (1890)

⁶⁾ Feistele, M 15, 809 (1894)

⁷⁾ V. Meyer, Ann 156, 273 (1870) — Ador und V. Meyer, Ann 159, 16 (1871) — Barth und Senhofer, Ann 159, 228 (1871) — Remsen, B 5, 379 (1872)

geschmolzen, bis die Schmelze schwarzbraune Farbe angenommen hat. Während der Reaktion tritt der unangenehme Geruch fluchtiger Schwefelverbindungen auf.

Die Schmelze wird in Wasser gelöst, angesäuert und das entstandene Produkt entweder durch Ausschütteln mit einem geeigneten Lösungsmittel oder durch Wasserdampfdestillation oder dergleichen isoliert.



Ersatz der Sulfogruppe durch den Aminrest Jackson und Wing, B 19, 1902 (1886) — Am 9, 76 (1887) — D R P 173 522 (1904) — Sachs, B 39, 3006 (1906) ist zu Konstitutionsbestimmungen nicht zu empfehlen, weil hierbei Umlageungen eintreten können.

Austausch der Sulfogruppe gegen Chlor Barbaglia und Kekulé, B 5, 876 (1872).

8 Anwendungen der Kalkschmelze

Ist demnach auch die Kalkschmelze für speziellere Ortsbestimmungen im allgemeinen nicht anwendbar, so ist sie doch, auch jetzt, wo für die meisten Zwecke verfeinere Methoden zu Gebote stehen, vielfach sehr wohl verwertbar, namentlich dort, wo es gilt für eine Substanz von noch größtenteils oder völlig unbekannter Struktur die Klassenzugehörigkeit zu ermitteln.

Derartige Probleme stellt namentlich die Untersuchung der Naturprodukte, und hier hat auch die Kalkschmelze ganz außerordentliche Dienste geleistet. So ist namentlich die Chemie der Harze,¹⁾ ferner die Chemie der Pflanzenfarbstoffe,²⁾ aber auch die Eiweißchemie³⁾ durch die Anwendung dieser Methode gefördert worden.

Spezielle Verwendung findet die Kalkschmelze ferner

1. Zur Oxydation von Kiesolen und ähnlichen Oxydierungen zu den entsprechenden Oxy-säuren.

Man geht nach dem von Graebe und Kraft angegebenen Verfahren vor, oder arbeitet nach Friedländer und Low⁴⁾ mit Wasser, Atznatron und Kupferoxyd im Autoklaven bei 260—270°.

¹⁾ Literaturzusammenstellung bei Tschirch, Die Harze und die Harzbehälter, Gebrüder Bornträger, Leipzig 1906, S. 151 — Goldschmidt und Senhofer, Nachruf L. Barth, B 24, R 1089 (1891).

²⁾ Literatur bei Rupe, Die Chemie der natürlichen Farbstoffe, Vieweg u. Sohn, Braunschweig 1900 — Ferner Hummel u. Perkin, Ch. Ztg. 27, 521 (1903) — Perkin, Ch. Ztg. 26, 621 (1902), 28, 667 (1904).

³⁾ Literatur Cohnheim, Roscoe-Schorlemmers Chemie 9, 44 (1901).

⁴⁾ D R P 170 230 (1906) — Siehe hierzu auch Barth, Ann. 154, 360 (1870).

2 Zur Überführung von Naphthalinderivaten in Phthalsäure resp. substituierten Phthalsäuren D R P' 138790 (1903) — D R P 139995 (1903), — D R P 140999 (1903)

3 Zur Überführung von aromatischen Aldehydsäuren in Dicarbonsäuren

So schmelzen Tiemann und Reiner¹⁾ einen Teil Orthoaldehydsalicylsäure mit 10—15 Teilen Kalihydrat, unter Zusatz von wenig Wasser. Nach 6—8 Minuten wird erkalten gelassen. Es hat sich die Oxyisophthalsäure in vorzüglicher Ausbeute gebildet.

4 Zur Aufspaltung cyclischer Ketone, speziell auch von Chinonen

Orthophenylbenzoesäure aus Diphenylketon Picotet und Ankersmit, Ann 266, 143 (1891) — Chrysensäure aus Chrysochinon Graebe und Honigsberger, Ann 311, 269 (1900)

5 Zur Verseifung von bestandigen Acetylverbindungen
Siehe S 512

6 Zur Aufspaltung cyclischer Oxyde

Euxanthon Graebe, Ann 254, 265 (1889) — Siehe auch S 748

7 Zur Entalkylierung von Phenolathern

Para-Oxybenzoesäure aus Anissaure Barth, Z f Ch 1866, 650
— Metaoxybenzoesäure aus Methoxydialkylphthalid Bauer, B 41, 503 (1908)

¹⁾ B 10, 1568 (1877)

Drittes Kapitel

Reduktionsmethoden.

Durch die Reduktion wird im allgemeinen mehr als durch die Oxydation das ursprüngliche Kohlenstoffskelett intakt gelassen, da hierbei nur in Ausnahmefällen¹⁾ 2) eine Spaltung von Kohlenstoffbindungen erfolgt

Doch sind, ebenso wie bei der Oxydation, in vielen Fällen Umlagerungen zu gewartigen Semmlei³⁾, der als erster nachdrucklich hierauf aufmerksam gemacht hat, warnt namentlich vor den Reduktionen in saurer Lösung²⁾

Die Aufgaben, welche hier hauptsächlich zu lösen sind, sind die folgenden

1 Verwandlung von Ketonen oder Aldehyden in die zugehörigen Alkohole

2 Zurückführung sauerstoffhaltiger Substanzen auf den entsprechenden Kohlenwasserstoff oder, falls noch andere Elemente, wie Stickstoff, Schwefel usw., vorhanden sind, auf den entsprechenden sauerstofffreien Stammkörper

3 Umwandlung ungesättigter Substanzen in gesättigte (Hydrierung)⁴⁾

4 Resubstitution, d. h. Abspaltung von Substituenten und Ersatz derselben durch Wasserstoff (Desulfonieren, Dehalogenieren usw.)

¹⁾ So zerfällt Benzoylthiophen in Thiophen und Benzoesäure Allen-dorff, Diss., Heidelberg 1898, S. 17

²⁾ Siehe auch unter „Jodwasserstoffsäure“ S. 439 und 943

³⁾ B. 84, 3123 (1901) — B. 86, 1033 (1903) — Isomerisation bei der Reduktion nach Sabatier und Senderens, Willstätter und Kametaka, B. 41, 1480 (1908)

⁴⁾ Haubner siehe Seite 941

Erster Abschnitt

Verwandlung von Ketonen und Aldehyden in die zugehörigen Alkohole.**1 Reduktion von Ketonen**

Diese Operation ist namentlich für die Terpenchemie von großer Bedeutung, und zwar ist hier nach Semmler¹⁾ namentlich die Reduktion nach Ladenburg²⁾ angebracht

Dieselbe besteht bekanntlich in der Entwicklung von naszierendem Wasserstoff bei der Einwirkung von Natrium auf absoluten Äthylalkohol, in manchen Fällen, wo eine höhere Reaktionstemperatur notwendig ist, Amylalkohol³⁾, in dem die zu reduzierende Substanz gelöst ist

Das Verfahren ist in der Fettreihe, in der Terpenreihe sowie bei hydroaromatischen Verbindungen überhaupt, in der aromatischen Reihe und bei Pyridinderivaten gleich gut anwendbar

Über die Reduktion ungesättigter Ketone und Aldehyde siehe S 944

Nicht nur Ketone (und Aldehyde), sondern auch die Ester der meisten Carbonsäuren lassen sich nach diesem Verfahren in die zugehörigen Alkohole überführen⁴⁾

Ausführliche Angaben über die Reduktion aromatischer und gemischt fettaromatischer Ketone mit Natrium und Alkohol haben Klages und Allendoiff⁵⁾ gemacht

Die Reduktionen werden im allgemeinen in der Weise ausgeführt, daß auf einen Teil des Ketons die gleiche Menge Natrium verwendet wird. Das Keton wird in Alkohol gelöst, die Lösung unter Rückfluß auf dem Wasserbade erwärmt und das Natrium möglichst schnell eingetragen. Auf einen Teil Natrium gelangt die zehnfache Menge Alkohol zur Verwendung. Nach Beendigung der Reduktion wird in die warme alkoholische Lösung Kohlendioxyd eingeleitet und allmählich mit Wasser versetzt. Der Alkohol wird alsdann unter Anwendung eines Aufsatzes abdestilliert, das zurückbleibende Öl ausgeathert, die ätherische Lösung getrocknet und weiter verarbeitet

¹⁾ B 34, 3123 (1901) — B 36, 1033 (1903)

²⁾ B 27, 78, 1465 (1894) — Ann 247, 80 (1889) — B 33, 1074 (1900)

³⁾ Bamberger, B 20, 2916 (1887) — B 21, 850 (1888) — B 22, 944 (1889) — Bamberger u. Bordt, B 23, 215 (1890) — Jacobson u. Turnbull, B 31, 897 (1898) — Besthorn, B 28, 3151 (1895) — Verwendung von Caprylalkohol Markownikoff, B 25, 3350 (1892) — Markownikoff u. Zuboff, B 34, 3248 (1901) — Oktylalkohol Markownikoff, B 22, 1311 (1889)

⁴⁾ Bouveault u. Blanc, D R P 148207 (1904) — 164294 (1905)

⁵⁾ B 31, 998 (1898)

Dabei zeigt es sich, daß die rein aromatischen Ketone (der Benzophenonreihe, sowie das Benzoylthiophen) bis zu den entsprechenden Kohlenwasserstoffen reduziert werden, während die Acetophenone nur die entsprechenden Carbinole liefern.

Wie die fettaromatischen Ketone verhält sich auch das Michlersche Keton¹⁾ und sein Homologes, das Tetraäthyldiammobenzophenon²⁾.

Für die Reduktion der Ketone der Terpenreihe gibt Semmler³⁾ noch folgende Vorschriften. Man löst das Keton in absolutem Alkohol und fugt ungefähr die $2\frac{1}{2}$ -fache Menge metallischen Natriums zu der unter Rückfluß siedenden Lösung allmählich hinzu. Sollte sich Alkoholat ausscheiden, so setzt man noch etwas absoluten Alkohol zu, bis sämtliches Natrium verbraucht ist. Zur Gewinnung des gebildeten Alkohols destilliert man nunmehr mit Wasserdampf ab. Gewöhnlich geht hierbei zuerst der Äthylalkohol über, ohne daß erhebliche Mengen des durch Reduktion gebildeten Alkohols mit überdestillieren. Man wechselt die Vorlage, sobald das Destillat sich trübt. Aus dem Destillat gewinnt man alsdann den Alkohol durch Ausäthern (ev. Aussalzen⁴⁾), sollte jedoch mit dem Äthylalkohol bereits eine erhebliche Menge des neuen Alkohols übergegangen sein, so destilliert man jenen nochmals der Hauptmenge nach aus einem Kochsalzbade ab, gießt den Rückstand in Wasser und schüttelt ebenfalls mit Äther aus.

Es ist zu beachten, daß als Nebenprodukte der Reduktion auch noch andere Körper, Pinakone und andere Kondensationsprodukte, entstehen können.

Zur Trennung der gebildeten Alkohole von noch unangegriffenem Keton eignen sich am besten Hydroxylamin, Semicarbazid, manchmal auch Bisulfitlösung.

Für die Reduktionen von Ketonen der Pyridinreihe⁵⁾ hat Tschitschibabin⁶⁾ die Ladenburgsche Methode modifiziert.

Zur Lösung von 6 g Natrium in absolutem Alkohol werden 10 g Zinkstaub und 8 g Keton zugesetzt und 3 bis 4 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler gekocht. Dann wird die heiße alkoholische Lösung abfiltriert und das Unaufgelöste mit heißem Alkohol gewaschen. Durch Zusatz von Wasser zur alkoholischen Lösung werden die Pyridylcarbinole ausgefällt.

Über Reduktionen mit Zink und alkoholischer Lauge siehe auch Zagumenny, Ann. 184, 175 (1876) und D. R. P. 27032 (1883) (Ämylalkohol).

¹⁾ Siehe auch Mohlau u. Klopfer, B. 32, 2148 (1899).

²⁾ Allendorff, Diss., Heidelberg 1898, S. 35.

³⁾ Die ätherischen Öle 1, 149 (1905).

⁴⁾ Überführung von Cinchonin in Cinchonin mittels Äthylalkohol und Natrium Rabe, B. 41, 67 (1908).

⁵⁾ B. 37, 1371 (1904).

2 Reduktion von Aldehyden

Die Aldehyde lassen sich nach der Ladenburgschen Methode meist nicht so glatt reduzieren wie die Ketone, da sie dabei Polymerisationen zu erleiden pflegen.

Am meisten bewahrt sich hier, für empfindlichere Substanzen, die Reduktion mittels Natriumamalgam,¹⁾ wie sie durch folgendes Beispiel illustriert wird.

50 Teile Citronellal werden in 600 bis 700 Teilen absoluten Alkohols gelöst. Man trägt in kleinen Portionen 1000 Teile 5proz. Natriumamalgam und 150 Teile Eisessig mit der Vorsicht ein, daß die Flüssigkeit stets schwach sauer reagiert und jede erhebliche Temperatursteigerung vermieden wird. Man stellt den Kolben in Eiswasser, wenn die Reaktion zu stürmisch verläuft. Nach Beendigung derselben setzt man 50 bis 60 Teile Kaliumhydroxyd hinzu und kocht einige Stunden am Rückflußkühler, um unverändertes Citronellal zu zerstören. Man fügt hierauf Wasser hinzu und destilliert das gebildete Citronellol im Dampfstrom über. Die Ausbeute beträgt etwa 80 Proz. der Theorie.

Citronellol ist durch Überführung in das entsprechende phthalestersaure Natriumsalz²⁾ leicht zu reinigen und wird schließlich im Vakuum destilliert.

Die Reinigung der Alkohole kann im übrigen ebenso wie diejenige der aus Ketonen erhaltenen erfolgen (S. 429).

Eine sehr vorsichtige Art des Reduzierens ist auch das Verfahren von Wislicenus³⁾ Reduktion mittels Aluminiumamalgam⁴⁾.

Beispiel⁵⁾ Ein Teil Methylaminoacetobrenzcatechin wird in 30 Teilen heißen Wassers unter Zugabe der berechneten Menge Schwefelsäure gelöst, beim Erkalten der Lösung krystallisiert das schwerlösliche Sulfat der Base aus. Diese Lösung erwärmt man auf dem Wasserbade, gibt ein Teil Aluminiumspane und ein Teil einprozentige Mercurisulfatlösung hinzu und ruht 3 bis 4 Stunden, durch vorsichtigen Zusatz der erforderlichen Menge verdünnter Schwefelsäure bringt man während dessen sich abscheidende Base wieder in Lösung. Um das Reduktionsprodukt in fester Form zu erhalten, kann man die filtrierte Lösung, nachdem durch genaues Neutralisieren mit

¹⁾ Dodge, Am. 11, 463 (1890) — Tiemann u. Schmidt, B. 29, 906 (1896) — Ähnlich wird die Reduktion des Dimethylgentianinaldehyds ausgeführt. Baumann u. Finkel, Z. physiol. 20, 220 (1895) — Siehe auch Claus, Ann. 137, 92 (1866).

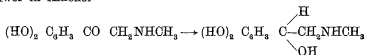
²⁾ Siehe S. 448.

³⁾ J. pr. (2), 54, 18 (1896) — Moore, B. 33, 2014 (1900) — Fischer u. Beisswenger, B. 36, 1200 (1903) — Ponzio, J. pr. (2), 65, 198 (1902), 67, 200 (1903).

⁴⁾ Siehe auch S. 944.

⁵⁾ D. R. P. 157300 (1904).

Barytwasser überschüssige Schwefelsäure und gelöstes Aluminium gefällt ist, im Vakuum eindampfen. Man gewinnt so das Sulfat des Methylaminoalkohols als amorphe Masse, es ist leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.



Falls keine Gefahr einer Umlagerung besteht, kann man auch in saurer Lösung arbeiten, am besten mittels Eisenfeile,¹⁾ Zinkstaubs oder Zinkgranalien und Essigsäure.²⁾

Auf diese Art, unter Anwendung verdünnter Säure, haben E. Fischer und Tafel das α -Acroson in α -Acrose verwandelt.³⁾

Leicht esterifizierbare Alkohole können dabei acetyliert werden.

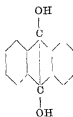
So geht Phenylacetaldehyd bei der Reduktion in Essigsäurephenyläthylester⁴⁾, Benzaldehyd in Essigsäurebenzylester über.⁵⁾

Während bei diesen Reduktionen die gleichzeitige Acetylierung eher als störende Nebenreaktion empfunden wird, kann diese Kombination zweier Operationen in anderen Fällen sehr verwertbar sein.

3. Reduzierende Acetylierung

Die Veremigung von Reduktion und Fixierung der bei dieser Reaktion entstandenen acylierbaren Reste gestattet nämlich leicht veränderliche oder sonst schwer zugängliche wichtige Derivate darzustellen, aus denen man dann gewöhnlich leicht durch Verseifung und Reoxydation wieder zum Ausgangsmaterial zurückgelangen kann.

Diese Methode hat es zuerst Liebermann⁶⁾ ermöglicht, die für sich schwer faßbaren unbestandigen Reduktionsprodukte



von Anthrachinonen in Form der Derivate

¹⁾ Rabe, B. 41, 67 (1908)

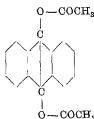
²⁾ Krafft, B. 16, 1715 (1883)

³⁾ B. 22, 99 (1889)

⁴⁾ Soden und Rojahn, B. 33, 1723 (1900)

⁵⁾ B. 19, 365 (1886)

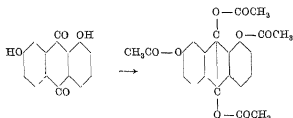
⁶⁾ B. 21, 436, 442, 1172 (1888)



festzuhalten

Die Technik des Verfahrens wird durch folgendes Beispiel¹⁾ erläutert

Reduktion der Anthraflavinsäure



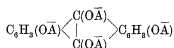
Je 1 Teil Anthraflavinsäure, 3 Teile entwässertes essigsaures Natrium, 3 Teile Zinkstaub und 20 Teile Essigsäureanhydrid werden in einem Kolben am Rückflußkühlen so lange erhitzt, bis die ursprünglich grün gefärbte Lösung farblos geworden ist und sich die prachtvoll blaue Fluoreszenz der Acetylleukoverbindungen zeigt. Die heiße Lösung wird von dem zusammengeballten Zinkstaub abgeseiht und letzterer noch mehrere Male mit heißem Eisessig ausgezogen. Nach dem Erkalten wird das Produkt mit viel Wasser versetzt, wobei sich nach der Zersetzung des überschüssigen Essigsäureanhydrids die Acetylverbindungen häufig schon in kristallisierter Form abscheiden.

Die Anthraflavinsäure liefert bei dieser Reduktionsmethode zwei Produkte, welche sich wegen ihres fast gleichen Verhaltens gegen alle Lösungsmittel nur schwierig voneinander trennen lassen. Nach vielfachen Versuchen hat folgende Methode zum Ziele geführt:

Das Gemenge der beiden Körper wird zunächst wiederholt mit verdünntem etwa 50proz. Alkohol ausgezogen, wobei der größte Teil eines leicht löslichen Körpers entfernt wird. Der Rückstand wird dann noch wiederholt aus Eisessig umkristallisiert und so schließlich in reinem Zustande in Form weißer seidenglanzender Nadeln vom Smp. 274° erhalten.

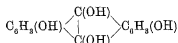
Es liegt ein Acetylprodukt des Oxanthranols der Anthraflavinsäure vor.

¹⁾ Lochner, Diss., Berlin 1889, S. 34



Die Verbindung ist in Alkohol, Eisessig und Chloroform leicht löslich, etwas schwerer in Benzol. Diese Lösungen fluorescieren wie die aller in der Mittelgruppe acetylierten Anthranol- und Oxanthranol-abkommliche schon bläulich. Gegen wässrige Alkalien ist die Acetylverbindung ziemlich beständig. Konzentrierte Schwefelsäure löst sie mit blutroter Farbe, auf Zusatz von Wasser fällt Anthraflavinsäure in gelblichen Flocken aus.

Je 1 g Substanz wurde in einem Kolbchen mit 10 ccm englischer Schwefelsäure versetzt und kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, bis sich alles mit roter Farbe gelöst hatte. Unter Abkühlung, wobei jede Erwärmung sorgfältig vermieden wurde, wurden dann nach und nach 100 ccm Wasser hinzugefügt. Es schied sich sofort ein schon grün gefärbter Körper in Flocken aus, der abfiltriert und auf Porzellan getrocknet wurde. An der Luft ist er ziemlich beständig, doch geht er beim Erwärmen oder in Berührung mit einem Lösungsmittel in einen gelben Körper über, der sich bei der Analyse und spektroskopischen Untersuchung als Anthraflavinsäure herausstellte. Es ist kaum zweifelhaft, daß in dem grünen Körper, die unbeständige Verbindung



vorliegt. Wird die Lösung des Acetylproduktes in Schwefelsäure beim Versetzen mit Wasser nicht sorgfältig gekühlt, so scheidet sich direkt Anthraflavinsäure aus, und zwar verläuft die Reaktion quantitativ und kann zur Bestimmung der Anzahl der Acetylgruppen dienen¹⁾.

Auch in anderen Reihen erhält man auf diesem Wege die meist schon kristallisierenden Leukofarbstoffe leicht und fast augenblicklich auch da, wo die Leukostufen selbst ihrer Unbeständigkeit wegen sehr schwer darstellbar sind.

Derartige Verbindungen hat Liebermann²⁾ vom Alkannin, Santalin und Indigo aus dargestellt.

Das Acetylindigweiß ist übrigens auch durch reduzierende Acetylierung in alkalischer Lösung zu erhalten.

Vorländer und Drescher³⁾ gehen hierzu folgendermaßen vor: 20 g Indigo werden mit 20 g Atznatron, 600 ccm Wasser und 20 g Zinkstaub im Leuchtgasstrome durch Erwärmen im Wasserbade reduziert. Man kühlt dann die Lösung durch Einstellen in Eis ab und acetyliert

¹⁾ Siehe Seite 517.

²⁾ B 21, 442, Ann. (1888), 24, 4130 (1891) — Dickschuth, Diss., Jena 1893.

³⁾ B 34, 1858 (1901) — Drescher, Diss., Halle 1902, S. 70.

durch Schütteln mit 60 ccm Essigsäureanhydrid, welches man portionenweise mit kleinen Mengen 20 proz Natronlauge hinzufügt, bis eine Probe des grauweißen Niederschlages an der Luft nicht mehr blau wird. Das mit Zink vermischte Produkt wird von der essigsauren Flüssigkeit abgesaugt, mit Wasser gewaschen und wiederholt mit je 75 ccm Aceton ausgekocht. Aus der Acetonlösung fällt das Diacetindigweiß auf Zusatz von Wasser krystallinisch heraus. Ausbeute 16 g.

Um ein zinkfreies Produkt zu gewinnen, kann man die alkalische Indigweißlösung vor dem Zusätze des Essigsäureanhydrids durch Abheben in einen mit Leuchtgas gefüllten Kolben vom Zinkschlamm trennen, oder man acetyliert statt der Zinkstaubkupe eine Hydrosulfitkupe, welche man aus 20 g Indigo, 240 g 12 proz Natronlauge, 600 g konzentrierter Hydrosulfatlösung¹⁾ und 200 ccm Wasser unter Leuchtgas bei 40—50° bereitet.

Beim Arbeiten nach Liebermann ist übrigens der Zusatz von Natriumacetat nicht notwendig²⁾. Außerdem ist es zweckmäßig, möglichst bald von den Zersetzungsprodukten zu trennen, welche bei der Reduktion von Indigo in der Hitze entstehen und welche, da sie mit Wasser aus der Essigsäureanhydridlösung als braune amorphe Massen gefällt werden, dem Rohprodukte anhaften.

10 g Indigo werden mit 100 ccm kaullichem Essigsäureanhydrid im siedenden Wasserbade eihitzt und unter bestandigem Schütteln allmählich 20 g Zinkstaub zugesetzt. Sobald die Farbe des Kolbeninhalts blaugrau geworden ist, saugt man das Essigsäureanhydrid ab, wäscht das graue Reaktionsprodukt erst mit Eisessig, dann mit Wasser und erhält daraus durch wiederholtes Kochen mit Aceton und Fallen mit Wasser Diacetindigweiß in weißen Nadeln. Ausbeute 7 g.

Mittels Zinkstaub, Essigsäureanhydrid und Eisessig hat Cohn³⁾ das Methylen- und Äthylensblau reduzierend acetyliert.

Henrich und Schierenberg haben⁴⁾ in gleicher Weise einen Phenoxazinkörper charakterisiert.

Besondere Wichtigkeit hat das Verfahren auch für die Chemie gewisser gelber Pflanzenfarbstoffe, wie des Herzig und Pollak wiederholt zeigen konnten⁵⁾.

Auch zum Beweise der Phenolbetainformel der Isorosindone und Rosindone wurde die Methode mit Erfolg verwertet⁶⁾.

¹⁾ 1 Liter kaulliche, mit schwefeliger Säure frisch gesättigte Natriumbisulfatlösung (sp. Gew. 1.37) wird mit einem Zinkbrei aus 130 g Zinkstaub und 500 ccm Wasser unter Eiskühlung reduziert, mit Wasser auf 1.9 Liter Gesamtvolumen verdünnt, mit 600 ccm 20 proz Kalkmilch vermischt und nach 12stündigem Stehen vom Niederschlage abgehoben. Während des Prozesses darf die Temperatur nicht über 40° steigen.

²⁾ Diescher, a. a. O. S. 72.

³⁾ D. R. P. 103.147 (1898). — Arch. 237, 387 (1899).

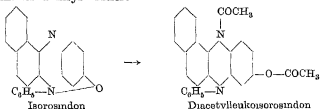
⁴⁾ J. pr. (2), 70, 373 (1904).

⁵⁾ M. 22, 211 (1901), 23, 168 (1902), 27, 746 (1906). — Galitzenstem, M. 25, 884 (1904).

⁶⁾ Kehrman und Stern, B. 41, 13 (1908).

So werden z B 10 g Isorosindonchlorhydrat, 10 g entwässertes Natriumacetat, und 50 g Essigsäureanhydrid mit etwas Zinkstaub versetzt, zum Sieden erhitzt und nun portionsweise Zinkstaub bis zur Entfärbung eingetragen.

Dann wird noch 10 Minuten gekocht, heiß filtriert, mit etwas Eisessig nachgewaschen und 12 Stunden stehen gelassen. Die ausgeschiedenen Krystalle werden abgesaugt, durch Waschen mit heißem Wasser vom Zinkacetat befreit, und schließlich wiederholt aus siedendem Alkohol umkrystallisiert.



4 Reduzierende Propionylierung und Benzoylierung

ist ebenfalls öfters mit Erfolg unternommen worden ¹⁾

Zur Darstellung z B von Dipropionylindigweiß werden 5 g Indigo mit 7,5 g Atznatron, 5 g Zinkstaub und 150 ccm Wasser im Kolben unter Leuchtgas reduziert. Die erkaltete Lösung hebt man vom Zinkschlamm ab und acyliert unter Schütteln und guter Kühlung durch allmählichen Zusatz von 11 g Propionsäureanhydrid, bis eine Probe des Niederschlags an der Luft nicht mehr blau wird. Das graue Reaktionsprodukt wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und wiederholt mit Aceton ausgekocht, beim Erkalten der heißen Lösungen fällt das Dipropionylindigweiß in weißen kleinen Krystallen zu Boden, der Rest ist aus den Mutterlaugen durch Wasser zu fällen.

Dipropionylindigweiß verhält sich wie Diacetylindigweiß. Aus Aceton oder Eisessig krystallisiert es in kleinen weißen Krystallen, welche sich an der Luft schwach blaugrün färben.

Dibenzoylindigweiß. 10 g Indigo werden mit 10 g Atznatron, 10 g Zinkstaub und 300 ccm Wasser im Kolben unter Leuchtgas reduziert. Die Kupe wird nach dem Erkalten vom Zinkschlamm abgehoben und mit 27 g Benzoylchlorid und 17 ccm 20proz Natronlauge, welche man abwechselnd in kleinen Portionen zugebt, unter fortwährendem Schütteln und Eiskühlung benzoyleiert, bis die alkalische Flüssigkeit an der Luft keinen Indigo mehr bildet. Der graue Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und wiederholt mit Aceton ausgekocht, aus den schwach blau gefärbten Lösungen krystallisiert das Dibenzoylindigweiß beim Erkalten aus, der Rest wird aus den Mutterlaugen krystallmisch gefällt. Aus Eisessig oder Aceton um-

¹⁾ Vorländer und Drescher, B 34, 1858 (1901) — Drescher, Diss, Halle 1902, S 76

krystallisiert bildet der Körper weiße Krystalle, welche sich an der Luft hellgrün färben, sonst aber äußerst beständig sind

In ähnlicher Weise wird die reduzierende Benzoylierung des Indanthrens vorgenommen Scholl, Steinkopf und Kabacznik, B 40, 390 (1907) Hierbei gelangt der S 31 beschriebene Apparat von Steinkopf zur Verwendung

5 Reduzierende Alkylierung

Zur reduzierenden Alkylierung der Anthrachinone kann man nach Liebermann¹⁾ etwa folgendermaßen verfahren

In einem geräumigen Kolben werden 120 g alkoholfreies Anthrachinon mit 180 g Kal., 250 g Zinkstaub, 5 Liter Wasser und 50 g Amylbromid mehrere Stunden am Rückflußkühler gekocht und nach und nach weitere 50 g Amylbromid zugegeben Nach 6—8 Stunden wird das entstandene Amyloxanthranol nach dem Abdestillieren des unverbrauchten Amylbromids abfiltriert und durch Umrückkristallisieren aus verdünntem Alkohol usw. gereinigt

Zweiter Abschnitt

Zinkstaubdestillation.

Im Jahre 1866 zeigte v. Baeyer²⁾, daß beim Überleiten der Dämpfe von Phenol und Oxindol über erhitzten Zinkstaub Benzol resp. Indol, also völlig sauerstofffreie Substanzen, gebildet werden

Kurze Zeit darauf³⁾ haben Glaebe und Liebermann in ihrer klassischen Arbeit über das Alizarin dieser Methode die bis jetzt übliche⁴⁾ Ausführungsform gegeben

Man mischt das Alizarin mit der 30—50fachen Menge Zinkstaub und bringt das Gemisch in eine einseitig verschlossene Verbrennungsröhre, legt noch eine Schicht Zinkstaub vor und läßt eine weitere Strecke im Rohre frei

Es ist notwendig, durch Klopfen eine nicht zu enge Rinne herzustellen, da sonst leicht beim nunmehr folgenden Erhitzen der Rohrinhalt ausgeschleudert wird

Nunmehr wird genau wie bei einer Elementaranalyse vorgegangen, d. h. mit dem Erhitzen langsam vom vorderen (offenen) Rohrende nach rückwärts fortgeschritten Man erwärmt bis zur schwachen Rotglut Das entstandene Reduktionsprodukt setzt sich in dem leeren kalt erhaltenen Teile des Rohres ab Es ist bereits ziemlich reines Anthracen

¹⁾ Ann 212, 73 (1882)

²⁾ Ann 140, 295 (1866)

³⁾ B 1, 49 (1868) — Suppl 7, 297 (1869)

⁴⁾ Es kann aber noch zweckmäßiger sein, die Substanz, gemischt mit der ca. 8fachen Menge Zinkstaubs, aus kleinen Retorten zu destillieren Bohn, B 86, 3443 (1903)

Man kann auch in einem indifferenten Gasstrome (Wasserstoff oder Kohlendioxyd¹⁾ arbeiten und den Zinkstaub mit Sand oder Bimsstein²⁾ vermengen

Wesentlich ist es, die Temperatur nicht über das unbedingt Erforderliche zu steigern, oftmals auch, die Reduktionsprodukte möglichst rasch aus dem Bereiche des erhitzten Zinks zu entfernen, was namentlich durch Arbeiten im luftverdünnten Raume erleichtert wird³⁾

Flavanthrin entsteht durch Erhitzen von Flavanthren mit der 8—10fachen Menge Zinkstaub. Es destilliert dabei nicht aus dem Zink heraus, sondern muß durch Weglosen des Zinks mit Salzsäure, oder durch Auskochen mit organischen Lösungsmitteln isoliert werden. Bohn und Kunz, B 41, 2328 (1908)

Statt des Destillierens mit Zinkstaub kann man auch gelegentlich im Einschmelzrohre — bei 220—230° — arbeiten

Dieses von Semmler herrührende Verfahren ist als Reaktion auf tertiäre Alkohole S 455 beschrieben

Noch milder wirkt der Zinkstaub, wenn er durch ein indifferentes Medium verdünnt ist

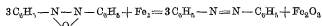
Als letzteres dient zweckmäßig ein hochsiedender Kohlenwasserstoff. So führte Binz⁴⁾ Indigo durch Kochen mit der fünffachen Menge Zinkstaub und der funfzigfachen Menge Naphthalin in Indigoweißzink über

Nach dem teilweisen Erkalten kann das Naphthalin durch warmes Xylol oder dgl. gewaschen werden

In ähnlicher Weise kann auch Essigsäureanhydrid verwendet werden⁵⁾

Einsatz des Zinks durch andere Metalle ist verschiedentlich versucht worden, aber meist ohne sonderlichen Erfolg

Schmidt und Schultz⁶⁾ erhielten nach der Gleichung



bei der Destillation von Azoxybenzol mit der dreifachen Menge Eisenfeile mit über 70 Proz. Ausbeute Azobenzol⁷⁾

In anderen Fällen ist aber die Verwendung von Eisenstaub oder reduzierter Eisenfeile direkt schlechter befunden worden⁸⁾ als diejenige von Zinkstaub, und ebensowenig konnten annehmbare Resultate mit

¹⁾ Irvine und Moodie, Soc 91, 537 (1907) — Wasserstoff verstärkt, Kohlendioxyd mildert die Wirkung des Zinkstaubs. Irvine und Weir, Soc 91, 1385 (1907)

²⁾ Vongerichten, B 34, 1162 (1901)

³⁾ Scholl und Berblinger, B 36, 3443 (1903)

⁴⁾ J pr (2), 63, 467 (1901)

⁵⁾ Kunz, B 41, 2328 (1908)

⁶⁾ Ann 207, 329 (1881)

⁷⁾ Siehe auch Rotarski, B 41, 865 (1908)

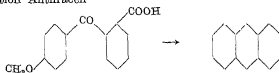
⁸⁾ Z B Scholl und Berblinger, B 36, 3443 (1903)

Magnesium- oder Aluminiumpulver erzielt werden,¹⁾ weil die letzteren allzu heftig einwirken

Die Resultate, welche man mittels der Zinkstaubdestillation erhält, sind, wenn man die Hauptreaktionsprodukte der Beobachtung zugrunde legt, vielfach für Konstitutionsbestimmung von großem Werte

Doch muß man sich vor Augen halten, daß hierbei auch nicht selten Ringschlüsse und Umlagerungen beobachtet worden sind

So liefert²⁾ p-Methoxybenzoylbenzoesäure bei der Zinkstaubdestillation Anthracen



Orthodimethoxybenzol liefert Paradimethyltolan (Irvine und Moodie)³⁾

Es ist daher bei Schlüssen auf die Konstitution aus den Resultaten der Zinkstaubdestillation Vorsicht am Platze

Bei der energischen Behandlung mit Zinkstaub, ev einer wiederholten Destillation im Wasserstoffstrom werden die meisten organischen Substanzen zu völlig sauerstofffreien Körpern abgebaut. Doch gibt es Atomgruppen, welche der Reduktion großen Widerstand leisten. Hierher gehört in erster Linie die Methoxygruppe der Phenolather. R OCH₃, die nach Graebe⁴⁾ gegen Zinkstaub ganz unempfindlich sein soll.

Letztere Angabe ist nun allerdings nicht aufrecht zu erhalten, denn, nicht nur kann, wie weiter oben gezeigt wurde, aus der Methoxybenzoylbenzoesäure Methoxyl abgespalten werden, es wird vielmehr bei genügend gesteigerter Temperatur jeder Phenolather unter Alkylenspaltung zerlegt, und das restierende Phenol in normaler Weise reduziert⁵⁾ oder es tritt Methyl an den Kern⁶⁾

Eine andere Art der Zinkstaubreduktion ist die Chlorzink-Zinkstaubschmelze

Zur Darstellung des Hehanthrons z. B. geht man folgendermaßen vor⁶⁾

10–15 g Chlorzink wurden gepulvert, mit wenig Wasser versetzt, um schon bei niedriger Temperatur eine Schmelze zu ermöglichen, und

¹⁾ Irvine und Weir, Soc 91, 1389 (1907)

²⁾ Nourisson, B 19, 2105 (1886)

³⁾ Proc 28, 62 (1907) — Soc 91, 536 (1907)

⁴⁾ Privatmitteilung an Marasse, B 19, 2106 (1886)

⁵⁾ Thomas, Arch 242, 95 (1904) — Siehe Bamberger, B 19, 1818 (1886) — Elimination von Methoxylgruppen beim Reduzieren mit Natrium und Alkohol. Kostanecki und Lampe, B 41, 1327 (1908) — Semmler, B 41, 1774, 2556 (1908)

⁶⁾ Mansfeld, Diss., Zurich 1907, S 53

im Metallbade auf 280—290° erhitzt. Unter gutem Umrühren wurde dann 1 g 1,1'-Dianthrachinonyl zugegeben, hierauf wurde der Zinkstaub (2—4 g je nach Reinheit) in kleinen Portionen eingetragen. Nach 4 Minuten, von Beginn des Zinkstaubzusatzes an, wurde der Versuch unterbrochen. Die Schmelze wurde gepulvert, mit viel Wasser oftmals ausgekocht und der Niederschlag gut gewaschen.

Dritter Abschnitt

Reduktionen mit Jodwasserstoffsäure.

Ungefähr zur gleichen Zeit, in welcher die Reduktionsmethode mittels Zinkstaubs aufgefunden wurde, entdeckte Berthelot¹⁾, das zweite allgemein anwendbare Verfahren zur vollkommenen Desoxygenierung von organischen Verbindungen.

Berthelot schreibt über seine Methode (Sie) gestattet, irgend eine organische Verbindung in einen Kohlenwasserstoff überzuführen, welcher die gleiche Menge Kohlenstoff und die größtmögliche Menge Wasserstoff enthält. Sie besteht darin, den organischen Körper mit einem großen Überschusse von Jodwasserstoffsäure in einer zugeschmolzenen Glasröhre 10 Stunden lang auf 275° zu erhitzen.

Die Jodwasserstoffsäure muß von der größten erreichbaren Konzentration, entsprechend dem spezifischen Gewicht 2 sein, den Druck, der sich unter diesen Umständen entwickelt, schätzt Berthelot auf etwa 100 Atmosphären.

Je weniger reich die Verbindung an Wasserstoff ist, desto mehr Jodwasserstoffsäure wird verlangt auf 1 Teil eines Alkohols oder einer aliphatischen Säure genügen 20—30 Teile, während aromatische Verbindungen 80—100 Teile erfordern, andere Substanzen, wie Indigo, noch mehr.

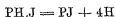
Die reduzierende Kraft der Jodwasserstoffsäure erklärt sich aus der Zersetzbarkeit ihrer wässrigen Lösung bei hoher Temperatur, sie ist quantitativ sehr verschieden, je nach der Beschaffenheit der gegenwärtigen organischen Substanz.

Baeyer²⁾ betont 1870, daß bei den Berthelotschen Versuchen Jod frei wird, das ohne Zweifel der Reduktion hinderlich ist, und daß das während der Reaktion entstehende Wasser die Säure verdünnt, was auch der beabsichtigten Wirkung entgegensteht. Er versuchte daher den Einsatz der Jodwasserstoffsäure durch Jodphosphonium, weil die geringste Menge Jod, die durch Zersetzung der

¹⁾ C r 64, 710, 760, 786, 829 (1868). — Siehe auch Berthelot, Ann Chim Pharm (8), 43, 257 (1865), 51, 54 (1867). — Chimie organique fondée sur la synthèse, 1, 438 (1860). — Lautemann, Ann 113, 217 (1860). — Luynes, Ann Chim Pharm (4), 2, 389 (1864). — Bull (2), 7, 53 (1867), (2), 9, 8 (1868). — Erlenmeyer und Wanklyn, Ann 127, 253 (1863). — 185, 129 (1865).

²⁾ Ann 155, 267 (1870).

Saure entsteht, nach Hofmanns Versuchen durch den Phosphorwasserstoff unter Bildung von Jodphosphor wieder in Jodphosphonium verwandelt wird, bis endlich nach der Gleichung



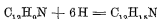
alles Jodphosphonium aufgebraucht ist

Entgegen den Erwartungen Baeyers zeigte sich indessen Jodphosphonium der wässrigen Jodwasserstoffsäure nicht nur nicht überlegen, es wurden vielmehr die aromatischen Kohlenwasserstoffe nicht so weit reduziert, als es bei den Berthelotschen Versuchen der Fall war. Offenbar deshalb, weil die Jodwasserstoffsäure bei Gegenwart von Phosphorwasserstoff viel beständiger ist und unersetzt Temperaturen verträgt, bei denen die freie Säure sonst vollständig zerlegt wird.

Graebe und Glaser¹⁾ haben dann die beiden Verfahren gewissermaßen kombiniert, indem sie zur Reduktion des Carbazols folgendermaßen vorgehen:

Je 6 g Carbazol, 2 g roten Phosphors und 7–8 g Jodwasserstoffsäure (sp. Gew. 1.72 = 127° Siedep.) — also nur so viel Säure, daß der Wassergehalt derselben genügt, um aus dem sich auscheidenden Jod und dem Phosphor wieder Jodwasserstoff (und phosphorige Säure) zu bilden — wurden 8–10 Stunden in Röhren aus schwer schmelzbarem Glase auf 220–240° (nicht höher!) erhitzt.

Nach dem Erkalten müssen die Röhren vorsichtig geöffnet werden, weil sie immer freien Phosphorwasserstoff enthalten. Der Inhalt der Röhre ist fast vollkommen fest und besteht zum Teil aus Krystallen, zum Teil aus einer braunen spongiösen, phosphorige Säure enthaltenden Masse. Man kocht mit Wasser aus, um alles jodwasserstoffsäure Carbazolin zu lösen, filtriert und fällt aus der Lösung das Reduktionsprodukt mit Lauge. Die ausgeschiedenen Krystalle werden gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 50–60 Proz.



Es wird also hier nicht die höchste Hydrierungsstufe erreicht, doch gelingt auch dies bei Anwendung eines großen Überschusses an Säure, und bei langer andauernder Einwirkung (16 Stunden) bei genügend hoher (250–260°) Temperatur.²⁾

Es empfiehlt sich, die Luft in den Einschmelzröhren durch Kohlendioxyd zu verdrängen.³⁾

In Fällen, welche die Gefahr einer Umlagerung in sich schließen, kann Jodwasserstoffsäure nicht verwertet werden. Namentlich bei der Reduktion cyclischer Verbindungen werden solche Verände-

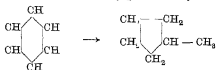
¹⁾ Ann. 163, 353 (1872)

²⁾ Lucas, B. 21, 2510 (1888) Reduktion des Anthracens — Liebermann und Spiegel, B. 22, 135 (1889), 23, 1143 (1890) Reduktion des Chrysenes

³⁾ Rabe und Ehlensstein, Ann. 360, 265 (1908)

rungen beobachtet Methylengruppen werden teils abgespalten, teils addiert oder treten aus dem Ring in die Seitenkette und umgekehrt¹⁾

So entsteht²⁾ aus Benzol Methylpentamethylen



Die komplizierten Seitenketten werden leichter als das Methyl abgespalten

Die polymethylhorten cyclischen Verbindungen unterliegen desto leichter einer Abspaltung, je mehr Methylgruppen sie enthalten

Über die vortreffliche Reduktionsmethode mittels Jodwasserstoffsäure und Zinkstaub siehe Willstätter, B 32, 368 (1899) — Koenigs und Happe, B 35, 1345 (1902)

Vierter Abschnitt

Resubstitutionen.

1 Abspaltung der Sulfogruppe

Die Abspaltung der Sulfogruppen aus aromatischen Sulfosäuren erfolgt sehr verschieden leicht, man kann deshalb oftens aus dem Verhalten der Substanz auf die Stellung des Schwefelsäurerestes im Molekule schließen

Im allgemeinen wird³⁾ die Abspaltung durch Einleiten von Wasserdampf in das auf geeignete Temperatur (110—220°) erhitzte Gemisch der Sulfosäure mit Phosphorsäure, Schwefelsäure und eventuell Salzen dieser Säuren bewirkt

Besonders vorteilhaft ist die Verwendung überhitzten Dampfes (Friedel und Crafts)

Durol und Pentamethylbenzolsulfosäure werden schon beim Schütteln mit kalter konzentrierter Schwefelsäure zerlegt⁴⁾ Offenbar wirken hier sterische Beeinflussungen

Die α -ständigen Sulfogruppen von Naphthalin-, Naphthol- und Naphthylaminsulfosäuren werden schon in kalter, verdünnter wässriger

¹⁾ Markownikoff, J pr (2), 46, 104 (1892), 49, 430 (1894) — B 30, 1214, 1225 (1897) — Siehe auch S 943

²⁾ Kizner, Russ 26, 375 (1894) — Ch Ztg 21, 954 (1897)

³⁾ Freund, Ann 120, 80 (1861) — Beilstein u Wahlfoas, Ann 188, 36, 40 (1894) — Armstrong u Miller, Soc 45, 148 (1884) — Bull (2), 42, 66 (1884) — Keilbe, B 19, 93 (1886) — Jacobsen, B 19, 1210 (1886) 20, 900 (1887) — Friedel und Crafts, C r 109, 95 (1889) — Fournier, Bull (8) 7, 652 (1892) — D R P 62 634 (1892) — Wasserdampf allein D R P 82 563 (1895)

⁴⁾ Jacobsen, a a O

Losung durch Natriumamalgam gespalten, während die β -Sulfosäuren unter diesen Umständen unverändert bleiben ¹⁾

Ebenso wirkt Kochen mit verdünnten Säuren auf negativierenden Gruppen benachbarte Sulfogruppen ²⁾ So wird aus der 1 5-Aminonaphthol-2 7-Disulfosäure die in o-Stellung befindliche Sulfogruppe glatt abgespalten ³⁾ Ebenso kann aber auch anhydridhaltige Schwefelsäure wirken ⁴⁾

Bei der trockenen Destillation der Ammoniumsalze werden nach Caro und V Meyer ebenfalls vielfach die Sulfogruppen abgespalten, ⁵⁾ doch scheint das Verfahren nur in der Benzolreihe ausführbar und ergibt zum Teile störende Nebenprodukte

p-Sulfonmethylsäure geht in alkalischer Lösung beim Stehen mit Aluminiumamalgam in Zimtsäure über ⁶⁾

Die α -Naphthylamindsulfosäuren 1 4 6, 1 4 7, 1 4 8 spalten beim Erhitzen mit Anilin oder p-Toluidin die in 4 befindliche Sulfogruppe unter gleichzeitiger Abspaltung der α_1 -Gruppe ab D R P 158 923 (1905) — D R P 159 353 (1905)

2 Ersatz von Hydroxylgruppen durch Wasserstoff

Der direkte Ersatz von Hydroxyl durch Wasserstoff wird, weil hierbei im allgemeinen allzu energisch wirkende Reduktionsmittel notwendig sind, selten vorgenommen, wenn Konstitutionsbestimmungen ausgeführt werden sollen Man zieht es vielmehr vor, zuerst an Stelle des Hydroxyls Halogen treten zu lassen und dann dieses gegen Wasserstoff auszutauschen

Die Verwandlung der Hydroxylverbindungen in Chlorverbindungen wird mittels Phosphorpentachlorid, manchmal auch Phosphortrichlorid oder Thionylchlorid, zur Milderung der Reaktion meist in Lösungsmitteln, bewirkt Als solche Lösungsmittel dienen Phosphoroxychlorid, Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff

Zum Entchloren dient dann entweder nach Königs⁷⁾ Eisenfeile in Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure, oder Zinkstaub und

¹⁾ Friedländer und Lucht, B 26, 3030 (1893) — Claus, B 10, 1303 (1877)

²⁾ D R P 57 525 (1891) — D R P 62 634 (1892) — D R P 64 079 (1892) — D R P 73 076 (1893) — D R P 75 710 (1894) — D R P 77 596 (1894) — D R P 78 569 (1894) — D R P 78 603 (1894) — D R P 82 563 (1895) — D R P 83 146 (1895) — D R P 81 762 (1895) — D R P 90 096 (1895) — D R P 84 952 (1895) — D R P 89 539 (1896) — B 20, 1983 (1896) — B 30, 1460 (1897) — B 27, 1109 (1899)

³⁾ D P A C 13536 (1905)

⁴⁾ Ber. Reiz 26, 164 (1893) — D R P 42 272 (1887) — D R P 42 273 (1887) — D R P 81 762 (1895) — R R P 90 849 (1897)

⁵⁾ B 16, 1468 (1883) — Egl., B 18, 575 (1885)

⁶⁾ Moore, B 33, 2014 (1900)

⁷⁾ B 28, 3145 (1895) — Busch und Rast, B 30, 521 (1897)

Salzsäure¹⁾ oder Lauge²⁾, ferner Natriumamalgam in saurer und alkalischer Lösung, endlich Jodwasserstoffsäure, der roter Phosphor oder, nach E. Fischer³⁾, Phosphoräure zugesetzt wird

Vielfach leichter als Chlorverbindungen reagieren die entsprechenden Brom- oder Jodderivate, die man entweder direkt oder durch Umsetzung aus den Chlorverbindungen erhält⁴⁾

Kekulé hat die leichte Resubstituierbarkeit von Brom und Jod durch aus Natriumamalgam entwickelten Wasserstoff zu einer quantitativen Bestimmungsmethode für das Halogen in aliphatischen Verbindungen ausgearbeitet⁵⁾

Die Halogenderivate der aromatischen und Pyridinreihe sind im allgemeinen weit schwerer resubstituierbar, doch können mit dem Halogen gleichzeitig im Molekül befindliche Atome und Atomgruppen „auflockernd“ wirken so der Stickstoff des Pyridinrings auf α - und γ -ständiges Halogen, negativierende Gruppen in Ortho- oder Parastellung, wie die Nitro-, Hydroxyl- oder Carboxylgruppe bei Benzolderivaten

Sehr bemerkenswert ist andererseits, daß Spuren von Metallen, speziell Kupfer (und Eisen), in ähnlicher Weise das Halogen beweglich machen,⁶⁾ und daß auch die Grignardsche Reaktion in sehr vielen Fällen eine leichte Abspaltung des Halogens ermöglicht. Siehe Spencer und Stokes, Soc 93, 68 (1908) — Spencer, B 41, 2302 (1908)

Über die Beweglichkeit von Halogenatomen in organischen Verbindungen siehe auch die Zusammenstellung in der Dissertation von Ch. Cholerow, Zürich 1907 — Siehe auch S 965 ff

8 Abbau der Carbonsäuren

Außer durch direkte Abspaltung von Kohlendioxyd (Seite 564) oder Kohlenoxyd (Seite 566) kann man Carbonsäuren noch in verschiedener Weise in um ein C-Atom armere Verbindung verwandeln

Die wichtigste einschlägige Methode, der Hofmannsche Abbau ist Seite 850 besprochen

Außer dem Hofmannschen Verfahren hat man noch vielerlei Wege die Carboxylgruppe abzubauen

1 Die Lossensche Methode⁷⁾ der Umlagerung gewisser Hydroxylamininderivate durch Kochen mit Wasser

¹⁾ E. Fischer und Seuffert, B 34, 797 (1901)

²⁾ Ladenburg, Ann 217, 11 (1883), setzt auch hier noch Essigsäure zu

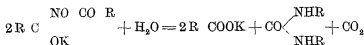
³⁾ B 17, 332 (1884), 32, 692 (1899)

⁴⁾ Haettinger und Lieben, M 8, 319 (1885) — Byvanc, B 31, 2153 (1898)

⁵⁾ Siehe S 217

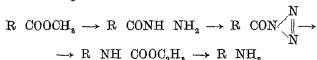
⁶⁾ Ullmann, B 38, 2211 (1905) — Ann 355, 312 (1907)

⁷⁾ Ann 185, 313 (1877)



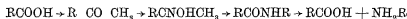
Durch Hydrolyse des entstehenden Harnstoffs erhält man dann die Base RNH_2 . Diese Methode hat mehrfache Anwendung in der Technik gefunden. Siehe D R P 130680 (1902) und D R P 130681 (1902).

2 Die Reaktionsfolge von Curtius¹⁾, welche von den Säureestern ausgehend über die Säurehydrazide und Azide zu den Urethanen und weiterhin den primären Aminen führt



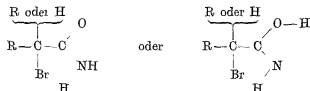
Dieses Verfahren hat u. a. die Darstellung des $\beta\beta'$ -Diammolutadins ermöglicht²⁾

3 Die Beckmannsche Methode³⁾, welche von der Säure über das Keton und Oxim zum substituierten Säureamid führt, das dann gespalten werden kann



Das Beckmannsche Verfahren ist nur in Ausnahmefällen für präparative Zwecke anwendbar.

4 Die aus den primären und sekundären Säuren leicht erhältlichen α -Bromfettsäureamide werden unter dem Einflusse von Alkalilauge unter Bildung von Bromwasserstoff und Blausäure nach dem Schema



abgebaut⁴⁾

Über weitere Reduktions- und Abbaumethoden siehe bei den betr. Atomgruppen

¹⁾ J. pr. (2) 50, 275 (1894)

²⁾ Mohr, B 33, 1114 (1900) — Amos, Inaug.-Diss. Heidelberg, 1902

³⁾ Siehe S. 909

⁴⁾ Zernik, Apoth.-Ztg 19, 873 (1904), 22, 960 (1907) — Saam, Ph. C.-H 48 143 (1907) — Mossler M 29, 69 (1908) — Mennich und Zernik, Arch 246, 178 (1908)

Dritter Teil

**Qualitative und quantitative Bestimmung
der organischen Atomgruppen.**

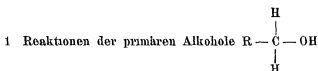
Erstes Kapitel

Nachweis und Bestimmung der Hydroxylgruppe.

Erster Abschnitt

Qualitativer Nachweis der Hydroxylgruppe.

Außer den im nachfolgenden beschriebenen allgemein anwendbaren Methoden zur quantitativen Hydroxylbestimmung, die natürlich auch zum qualitativen Nachweise dieser Atomgruppe dienen können, gibt es noch für die einzelnen Bindungsformen, in denen sich die OH Gruppe befindet, charakteristische Spezialreaktionen



A Nitrolsaureprobe von V Meyer und Locher¹⁾

Man verwandelt den zu untersuchenden Alkohol durch Jod und amorphen Phosphor²⁾ in sein Jodid. Die bequemere Jodierungsmethode mittels Jodwasserstoffsäure ist unstatthaft, weil sie eventuell zu Umlagerungen Anlaß geben kann.

Von den kohlenstoffärmeren Joduren (der Methyl- bis zur Propylreihe), bei welchen die Umwandlung in Nitrokorper sehr glatt geht, genügen zu der folgenden Operation 0.3 g, von den kohlenstoffreicheren, bei welchen neben der Bildung des Nitrokorpers stets Abspaltung von Alkylen statthat, nimmt man 0.5–1.0 g.

Diese Jodidmenge bringt man in ein Destillierkolbchen von wenigen Kubikzentimetern Inhalt mit seitlich angeblasenem, etwa 20 cm

¹⁾ B 7, 1510 (1874), 9, 539 (1876) — Ann 180, 139 (1875) — Siehe auch Demjanow, B 40, 4394 (1907)

²⁾ Beilstein, Ann 126, 250 (1863)

langem Rohre in welches vorher eine kleine Menge trockenen Silbernitrits (das Doppelte vom Gewichte des Jodurs), das mit seinem gleichen Volumen feinen trockenen weißen Sandes innig verrieben ist, eingefüllt wurde

Man wartet einige Augenblicke, bis die unter Wärmeentwicklung erfolgende Reaktion



eingetreten ist und destilliert nun über freier Flamme ohne Kühler ab. Das aus wenigen Tropfen bestehende Destillat wird mit dem dreifachen Volum einer Auflösung von Kalumnitrit in konzentrierter Kalilauge geschüttelt, die Flüssigkeit mit etwas Wasser verdünnt und durch tropfenweisen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure angesäuert.

Die nunmehr farblose Lösung färbt sich, falls ein primärer Alkohol vorlag, orange-rot bis (in den niedrigeren Reihen) intensiv dunkelrot (Bildung von erythronitrolsaurem Salz. Siehe Hantzsch und Graul, B 31, 2854 (1898)).

Durch abwechselnden Zusatz von Säure und Alkali kann man diese Färbung beliebig oft aufheben und wiederherstellen, falls das Destillat in wässriger Kalilauge schwer löslich ist, kann man auch alkoholische Lauge verwenden.

Nach Gutknecht¹⁾ liefert diese Reaktion noch in der Octylreihe gute Resultate. Versuche des Verfassers zeigten, daß auch noch das Cetyljodid $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{J}$ deutlich reagiert — Aromatische Alkohole (Benzylalkohol) geben die Reaktion nicht.

B Nach Stephan²⁾³⁾ reagiert Phthalsäureanhydrid unter Zusatz eines geeigneten Verdünnungsmittels auf dem Wasserbade bei einstündigem Erwärmen quantitativ mit primären Alkoholen unter Bildung saurer Ester, während sekundäre Alkohole bei gleicher Behandlungsweise nur schwer und in geringer Menge, tertiäre durchaus nicht reagieren. Erhitzt man aber die Komponenten ohne Verdünnungsmittel auf 110—120°, so reagieren auch sekundäre Alkohole recht leicht. Pickard und Littlebury, Soc 91, 1978 (1907) — Pickard und Kenyon, Soc 91, 2059 (1907).

Der betreffende Alkohol wird mit dem gleichen Gewichte fein gepulverten Phthalsäureanhydrids und dem gleichen Volum Benzol gekocht, der gebildete saure Ester durch Schütteln mit Sodaauslösung an Alkali gebunden, stark mit Wasser (bis zur klaren Lösung) ver-

¹⁾ B 12, 620 (1879).

²⁾ J pr (2), 60, 248 (1899), 62, 523 (1900) — Semmler und Barthelt, B 40, 1305 (1907). Diese Methode ist namentlich in der Terpenreihe erprobt worden — Schimmel & Co., B 1899 II, 17, 41, 1900, I, 44, 1900, II, 46 — Roure-Bertrand Fils, B 1, 3, 35, 38 (1901), B I, 9, 21 (1904) — Hesse, B 36 1466 (1903) — Über eine etwas andere Arbeitsmethode siehe Charabot, Bull (8), 29, 926 (1900) — Roure-Bertrand Fils, B I, 4, 15 (1904) — Enklaar, B 41, 2086 (1908) — Siehe auch S 430.

³⁾ Fr P 374405 (1907).

dunnt, mit Äther erschöpft und nach dem Abdestillieren des letzteren unter Zusatz von kaustischem Alkali der regenerierte Alkohol mit Dampf übergetrieben. Die Phthalestersäuren lassen sich oftmals auch zweckmäßig durch Umkristallisieren aus hochsiedendem Petroläther reinigen.

In analoger Weise liefern auch nur die primären Alkohole mit den Anhydriden schwer flüchtige einbasische Säuren unter geeigneten Bedingungen entsprechende Ester ¹⁾

Phytol, obwohl ein primärer Alkohol, reagiert nicht mit Phthalsäureanhydrid ²⁾ — Dagegen bewährte sich nach Henderson und Heilbron ³⁾ die Phthalsäureestermethode in einem Falle, wo Benzoylierung und Acetylierung nicht zu befriedigenden Resultaten führten.

Das Verfahren kann auch zu quantitativen Bestimmungen verwendet werden. Schimmel & Co. gehen z. B. ⁴⁾ zur Analyse des Citronellois folgendermaßen vor:

In einem Kolben mit eingeschlifffenem Rückflußkühler werden 2 g Öl mit 2 g Phthalsäureanhydrid und 2 g Benzol 2 Stunden lang im Wasserbade erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der Kolbenninhalt mit 60 ccm $\frac{1}{2}$ -Kohlauge 10 Minuten lang durchgeschüttelt. Während dieser Zeit bleibt der Kolben mit einem eingeschlifffenen Stopfen verschlossen. Das Anhydrid ist dann in neutrales Kaliumphthalat und die Geraniolensäure in ihr Kaliumsalz verwandelt. Der Überschuß an Kohlauge wird dann mit $\frac{1}{2}$ -Schwefelsäure zurücktitriert. Die Zahl der verbrauchten Kubikzentimeter multipliziert mit 0,028 gibt die noch vorhanden gewesene Menge Alkali an. Zieht man diese Menge von der bei angewandten Phthalsäure entsprechenden ab, so erhält man die dem sauren Geraniol ester äquivalente Menge. Hieraus läßt sich das vorhanden gewesene Geraniol berechnen.

Das Geraniol kann hier nicht durch Acetylierung bestimmt werden, weil das anwesende Citronellal dabei in Isopulegolacetat übergeführt wurde.

Über die Umwandlung auch von tertiären Alkoholen (Linalool) in Phthalestersäuren mittels trockener Natriumalkoholate siehe Tie mann und Krieger, B 29, 902 (1896).

C Namentlich für primäre Alkohole von höherem Molekulargewichte ist die Reaktion von Hell ⁵⁾ verwertbar. Beim Erhitzen mit Natronkalk werden nämlich die primären Alkohole nach der Gleichung ⁶⁾

¹⁾ Fr. P. 374405 (1907)

²⁾ Willstätter und Hocheder, Ann 354, 249 (1907)

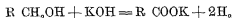
³⁾ Soc 93, 293 (1908)

⁴⁾ Schimmel & Co., B 1899, II, 17

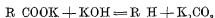
⁵⁾ Ann 223, 269, 274, 295 (1884) — Schwalb, Ann 285, 106 (1886) — Mangold, Ch. Ztg 16, 799 (1891)

⁶⁾ Dumas und Stas, Ann 85, 129 (1841) — Brodie, Ann 67, 202 (1848), 71, 149 (1849) — Neef, Ann 318, 173 (1901) — Siehe auch S 418

Mejer, Analyse 2. Aufl.



unter Freimachung von 2 Molekulan Wasserstoff in die zugehörigen Säuren verwandelt. Die weitergehende Zersetzung der Säure



erfolgt bei nicht viel höherer Temperatur. Es wäre daher bei den niedrigeren Alkoholen auf eine entsprechende Reinigung des gebildeten Wasserstoffs von gasförmigen Kohlenwasserstoffen Rücksicht zu nehmen. Bei den höheren Alkoholen dagegen übt die Bildung dieser Nebenprodukte, da dieselben nicht flüchtig sind, keinen Einfluß auf die Menge des entwickelten Gases.

Das Volumen des bei der Reaktion entwickelten Gases ist ein Maß für die Molekulargröße des untersuchten Alkohols. Ebenso kann natürlich die Methode von Hell zur qualitativen und quantitativen Bestimmung eines primären Alkohols von bestimmtem Molekulargewichte dienen.

Ausführung der Bestimmung. In einem nach dem Prinzip von Lothar Meyer¹⁾ konstruierten Luftbade B (Fig. 188), in welches mittels Kork das Rohr *i* und ein Thermometer eingesetzt sind, wird die Substanz erhitzt. Hell verwendet die fein gepulverte Substanz direkt mit Natronkalk innig gemischt. Seither haben A und P. Buisson²⁾ konstatiert, daß man noch zuverlässigere Resultate erhält, wenn man den flüssigen oder geschmolzenen Alkohol zuerst mit dem gleichen Gewichte ($\frac{1}{2}$ —1 g) fein gepulverten Atzkalks in der Wärme verreibt. Die nach dem Erkalten harte Masse wird pulverisiert und mit 3 Teilen Kalkkalk (auf 1 Teil Alkohol) innig gemischt. — Die Mischung wird in die Rohre *i* gebracht, noch mit etwas Natrium- oder Kalkkalk bedeckt und dann, um das durch Erwärmung und Druckverminderung ausdehnbare Luftvolumen möglichst zu verringern, eine an beiden Enden zugeschmolzene Rohre *k*, welche das Rohr nahezu ausfüllt, eingeschoben. Durch das mittels des gut passenden Kautschukstopfens *p* eingesetzte enge Rohrchen *i* wird dann die Verbindung mit einer vollständig mit Quecksilber gefüllten und mit einem Dreiweghahne *h* versehenen Hofmannschen Gasburette luftdicht hergestellt.

Um die durch das Einschieben von *r* in *p* veranlaßte Druckdifferenz auszugleichen, wird zuerst durch Drehen des Dreiweghahns die Kommunikation von *i* mit der atmosphärischen Luft hergestellt.

Man beobachtet nun Barometerstand und Temperatur und bringt durch Drehen von *h* die Burette mit *i* in Verbindung. Durch Ablassen von Quecksilber bei *q* wird jetzt ein Vakuum erzeugt und untersucht, ob der Apparat luftdicht schließt, der Quecksilberstand in der Burette sich also nach einiger Zeit nicht ändert.

¹⁾ B. 16, 1087 (1885).

²⁾ Monit. scient. 1890, 1127. — Bull. (3), 3, 567 (1890).

Nun wird langsam angewärmt und dann so lange auf 300—310° erhitzt, bis das Niveau der Quecksilbersäule konstant bleibt. Man läßt dann den Apparat wieder auf die Anfangstemperatur erkalten, stellt den ursprünglichen Druck durch Zugießen von Quecksilber her, liest das Gasvolumen ab und reduziert auf 0° und 760 mm Druck

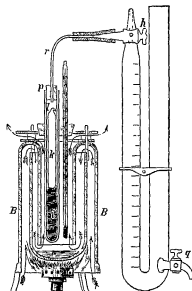


Fig. 188

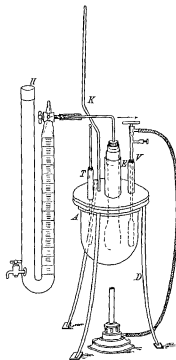


Fig. 189

Will man das Gas trocken messen, so wählt man 1 langer und bringt oberhalb *k* noch eine Schicht stark ausgegluhten Natriumkalks an.

Anschließend hat man die Tension des Wasserdampfes *w* zu berücksichtigen.

Aus dem abgelesenen Volumen *v* findet man das korrigierte Volumen

$$V = \frac{v (b - w)}{760 (1 + 0.003665 t)}$$

und das Gewicht des Wasserstoffs in Milligrammen

$$G = 0.0896 V$$

Zur Analyse der Alkohole der Wachsorten haben A und P Buisine den Apparat modifiziert. Als Bad dient das mit Quecksilber gefüllte eiserne Gefäß A (Fig. 189), welches ein Steigrohr K zur Kondensation der Quecksilberdämpfe trägt.

D Reaktion von Jaroschenko¹⁾ Aus primären Alkoholen entsteht mit Phosphortrichlorid nach der Gleichung



ein alkylphosphorsaures Chloranhydrid, das unzersetzt destillabel ist

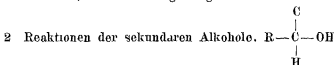
Man läßt den Alkohol unter sorgfältiger Kühlung in das Phosphortrichlorid eintropfen. Nach Beendigung der ziemlich stürmischen Reaktion wird noch einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und dann rektifiziert.

E Natürlich kann man für die Diagnose von primären Alkoholen auch ihre Überführbarkeit in einen Aldehyd und eine Säure vom gleichen Kohlenstoffgehalte verwerten, nur sind diese Oxydationen nicht immer leicht und glatt ausführbar — Siehe hierzu S. 390.

F Über Messung der Esterifizierungsgeschwindigkeit primärer Alkohole siehe S. 456.

G Nur primäre Alkohole liefern Alkylschwefelsäuren.

H Mit Biom²⁾ reagieren die primären Alkohole im Gegensatz zu den sekundären, nur sehr wenig energisch.



A Pseudonitroreaktion von V. Meyer und Locher³⁾

Die Reaktion wird wie in der primären Reihe die Nitrolsäureprobe angestellt, nur muß das Schütteln mit der Kaliumnitrat-Kalilösung etwas längere Zeit (ungefähr 1 Minute lang) fortgesetzt werden. Nach Zusatz von Schwefelsäure erhält man dann eine tiefblaue bis blaugrüne Färbung, die auf Alkalizusatz nicht verschwindet, aber unter Entfärbung der wässrigen Lösung durch Chloroform ausgeschüttelt werden kann. Manchmal scheidet sich auch das entstandene Pseudonitrol in festem Zustande ab und kann dann mit blauer Farbe in Chloroform gelöst werden. Die Pseudonitrole besitzen einen scharfen, zu Tranen reizenden Geruch, ähnlich dem des Nitrosobenzols.

Während nun in Mischungen primärer und sekundärer Alkohole die Nitrolsäurebildung immer gleich gut gelingt, wird die Pseudonitroreaktion schon durch die Anwesenheit geringer Mengen primären Jodurs merklich gestört und durch große Mengen desselben ganz verwischt. Das primäre Jodur bleibt also in Mischungen immer

¹⁾ Menschutkin, Ann. 189, 343 (1866) — Kowalewsky, Russ. 29, 217 (1897) — Jaroschenko, Russ. 29, 223 (1897).

²⁾ Etard, C. r. 114, 753 (1892) — Lobry de Bruyn, B. 26, 272 (1893) — Ipatjew, J. pr. (2), 58, 237 (1896) — Ipatjew und Grawe, C. 1901, II, 1201 — Bugarsky, Z. phys. 38, 561 (1901), 42, 545 (1903) — Siehe auch S. 453, Anm. 3.

³⁾ Literatur siehe S. 447, Anm. 1.

leicht nachweisbar, das sekundäre mit Sicherheit nur dann, wenn seine Menge wesentlich vorwiegt ¹⁾ Die Reaktion gelingt in der aliphatischen Reihe nur bis einschließend der Amylalkohole ²⁾

B Sekundäre Alkohole reagieren mit Brom schon bei gewöhnlicher Temperatur in explosionsartig heftiger Weise, ohne daß sich primär Bromwasserstoff entwickelt ³⁾

C Während im allgemeinen die sekundären Alkohole ebenso wie die primären durch Halogenwasserstoffsäuren nur schwer, und dann in sekundäre Halogenkohlenwasserstoffe verwandelt werden, geben Alkohole $-\text{CH}-\text{CHOH}$ (auch ungesättigte) der Terpeneihe hierbei



tertiäre Halogenide ⁴⁾

D Reaktion von Chancel ⁵⁾ Während bei der Einwirkung von Salpetersäure auf primäre Alkohole nur neutrale Körper (Ester der Salpetersäure und salpetrigen Säure) entstehen, bilden die sekundären (und wahrscheinlich auch die höheren tertiären, was nicht untersucht ist) unter Spaltung des Alkohols saure reagierende Nitroalkyle, welche charakteristische Kalium- und Silbersalze liefern

Man übergießt in einer Epruvette 1 ccm des zu untersuchenden Alkohols mit dem gleichen Volumen Salpetersäure (sp Gew 1.35), erwärmt und verdünnt, wenn die Reaktion vorüber ist, mit Wasser und schüttelt mit Äther aus Die Ätherschicht wird abpipettiert, in einem kleinen Schälchen verdampft und der Rückstand in wenigen Tropfen Alkohol gelöst Auf Zusatz von etwas alkoholischer Kalilauge bleibt die Lösung klar, falls ein primärer Alkohol vorlag Sekundäre Alkohole liefern hingegen nach kurzer Zeit eine Kristallisation von gelben Prismen des Nitroalkylsalzes

Die Reaktion gelingt auch in den höheren Reihen, nicht aber beim Isopropylalkohol

E Beim Behandeln mit Phosphortrichlorid (siehe Reaktion D der primären Alkohole) erhält man ca 80 Proz an ungesättigten Kohlenwasserstoffen

F Bei der Oxydation geben die sekundären Alkohole Ketone, unter Umständen indes auch Ketonensäuren ⁶⁾ mit der gleichen Anzahl von Kohlenstoffatomen

G Esterifizierungsgeschwindigkeit mit Essigsäure siehe S 456

¹⁾ V Meyer und Forster, B 9, 530, Anm. (1876) — Demjanow, B 40, 4394 (1907)

²⁾ Gutknecht, B 12, 624 (1879)

³⁾ Henry, Bull Ac roy Belg 1906 424 — Rec 26, 118 (1907)

⁴⁾ Kondakow, B 28, 1618 (1895) — Kondakow und Lutschinn, J pr (2), 60, 257 (1899), 62, 1 (1900)

⁵⁾ C r 100, 604 (1885)

⁶⁾ Glucksmann, M 10, 770 (1889) — Siehe auch S 393



A Beim Behandeln der Jodide nach V Meyer und Locher tritt keine Färbung ein

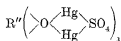
B Tertiäre Alkohole reagieren mit Brom, auch im Sonnenlicht, erst in der Wärme, am stärksten werden jene Alkohole angegriffen, welche neben der $\text{C}-\text{OH}$ -Gruppe eine $=\text{CH}$ -Gruppe haben, schwächer, die eine CH_2 -Gruppe, und ganz schwach, die eine CH_3 -Gruppe benachbart haben ¹⁾ — Siehe auch unter K

C Mit Phthalsäureanhydrid tritt keine Reaktion ein ²⁾

D Reaktion von Chancel Siehe sekundäre Alkohole (D)

E Mit Phosphortrichlorid bilden sich die entsprechenden Alkylchloride nahezu quantitativ

F Reaktion von Denigès ³⁾ Die Äthylenkohlenwasserstoffe verbinden sich mit Quecksilbersulfat zu charakteristischen Verbindungen vom Typus



Da nun die tertiären Alkohole im allgemeinen unter Bildung derartiger Kohlenwasserstoffe zu zerfallen vermögen, reagieren sie auch leicht mit dem Reagens von Denigès

Zur Darstellung des letzteren vermischt man

50 g Quecksilberoxyd,
200 ccm Schwefelsäure,
1000 ccm Wasser

Zur Ausführung der Reaktion erhitzt man ein bis zwei Tropfen des zu untersuchenden Alkohols mit einigen Kubikzentimetern der Quecksilberlösung. Nach kurzer Zeit bildet sich dann, falls der Alkohol tertiär ist, ein gelber, manchmal auch rothlicher Niederschlag.

Das Kochen soll höchstens 2—3 Minuten andauern.

Alkohole, denen die Fähigkeit zur Bildung von Äthylenkohlenwasserstoffen abgeht, wie das Triphenylcarbinol, die Citronensäure usw., reagieren nicht, ebenso wenig wie die primären und sekundären Alkohole. Nur der Isopropylalkohol, der relativ leicht in Propylen übergeht, reagiert beim andauernden Kochen, jedoch viel langsamer als die tertiären Verbindungen.

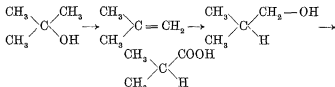
¹⁾ Henry, Bull. Ac. roy. Belg. 1906, 424 — Rec. 26, 118 (1907)

²⁾ Siehe übrigens S. 449

³⁾ C. r., 126, 1043, 1277 (1898)

G Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 155° spalten die acyclischen tertiären Alkohole in der Regel Wasser ab und bilden Alkylene

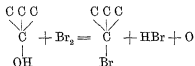
H Bei der Oxydation¹⁾ zerfallen sie gewöhnlich in Ketone und Carbonsäuren von geringerer Kohlenstoffanzahl. Gelegentlich tritt indessen (als Nebeneaktion) infolge intermediärer Alkylenbildung und Wasseranlagerung Umwandlung in primären Alkohol ein, der dann zur Carbonsäure mit gleicher C-Zahl oxydiert wird, z. B.²⁾



I Im Gegensatz zu den primären und sekundären liefern die tertiären Alkohole mit Bariumoxyd keine Alkoholate³⁾

K Reaktion von Hell und Urech⁴⁾

Brom wirkt auf tertiäre Alkohole nach dem Schema



Wenn man die Reaktion in Gegenwart von Schwefelkohlenstoff vor sich gehen läßt, so bildet der naszierende Sauerstoff mit letzterem Schwefelsäure

Zur Ausführung des Versuches wird der wasserfreie, reine Alkohol mit trockenem Brom und reinem Schwefelkohlenstoff mehrere Stunden in einem gut verschlossenen Gefaße bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Dann gießt man in Wasser und prüft nach sofortigem Durchschütteln mit Bariumnitrat. Tertiäre Alkohole geben eine reichliche Fällung von Bariumsulfat, während primäre und sekundäre wasserfreie Alkohole keinen Niederschlag erzeugen.

L Nach Semmler⁵⁾ werden tertiäre Alkohole, im Gegensatz zu den primären und sekundären, durch Reduktion mit Natrium und Alkohol, noch besser mittels Zinkstaub, ihres Sauerstoffs beraubt.

Man schließt den Alkohol mit seinem doppelten Gewichte Zinkstaub in eine Einschmelzröhre ein und erhitzt $\frac{3}{2}$ —4 Stunden auf

¹⁾ Wagner, J. pr. (2), 44, 308 (1891) und M u J 2 Aufl. 1, 218 (1906) — Siehe auch S. 382

²⁾ Butlerow, Z. f. Ch. 1871, 484 — Ann. 189, 73 (1877) — Eine etwas andere Erklärung gibt Nevoles, B. 9, 448 (1870). — Wagner, B. 21, 1232 (1888)

³⁾ Menschutkin, Ann. 197, 204 (1879)

⁴⁾ B. 15, 1249 (1882)

⁵⁾ B. 27, 2520 (1894), 83, 776 (1900) — Siehe S. 437

220—230° Die Röhren enthalten häufig Druck von teilweise abgespaltenem Wasserstoff. Das Reaktionsprodukt wird durch Destillieren mit Wasserdampf gereinigt oder der Röhreninhalt ausgeathert und nach Entfernung des Äthers der Rückstand im Fraktionierkolben destilliert.

M Tertiäre Alkohole — namentlich leicht die aromatischen Carbinole — werden durch Halogenwasserstoff (auch Salzsäure) und Acetylchlorid oder Thionylchlorid (Hans Meyer) in halogensubstituierte Kohlenwasserstoffe verwandelt¹⁾

Wenn der Alkohol außer Kohlenwasserstoffresten in Nachbarstellung zum Hydroxyl noch andere Gruppen (wie CH_2Cl , COOH , COOC_2H_5 , CN) enthält, wird er gegen Salzsäure resistenter und gibt mit Acetylchlorid Acetat.

N Primäre und sekundäre alkoholische Hydroxyle reduzieren Neßlers Reagens. Körper mit tertiärem alkoholischem Hydroxyl reduzieren nicht²⁾

4 Weitere Reaktionen der einwertigen Alkohole

A Primäre, sekundäre und tertiäre einwertige Alkohole, nicht aber mehrwertige Alkohole, Phenole und Säuren zeigen nach B v. Bittó³⁾ eine charakteristische Farbenreaktion mit Methylviolett.

Einige Kubikzentimeter der zu untersuchenden Flüssigkeit werden mit 1—2 ccm einer Lösung von 0,5 g Methylviolett in 1 l Wasser versetzt und dann $\frac{1}{2}$ —1 ccm Alkalipolysulfidlösung hinzugefügt. Ist ein einwertiger Alkohol vorhanden, so färbt sich die Flüssigkeit kirschrot bis violettrot und bleibt klar, im anderen Falle entsteht eine grünlichblaue Färbung, und es scheiden sich aus der alsdann gelb gewordenen Flüssigkeit rotlichviolette Flocken aus.

B Verhalten der Alkohole bei der Esterifikation mit Essigsäure

Die Esterifizierungsgeschwindigkeit der primären, sekundären und tertiären Alkohole ist verschieden groß, und ebenso verschieden die unter analogen Umständen umsetzbare Alkoholmenge (Menschutkin⁴⁾)

¹⁾ Butlerow, Ann 144, 5 (1867) — Michael, J pr (2), 60, 424, Ann (1899) — Straus und Caspary, B 85, 2401 (1902), 86, 3925 (1903) — Henry, Bull Ac roy Belg 1905, 537 — Kauffmann und Grombach, B 38, 2702 (1905) — Semmler, Die atherischen Öle 1, 125 (1905) — Michael, B 39, 2790 (1906) — Henry, C r 142, 129 (1906) — Rec 25, 133 (1906) — Bull Soc Chim Belg 20, 152 (1906) — Bull Ac roy Belg 1906, 424 — Gleditsch, Bull (3), 85, 1094 (1906) — Delaere, Bull Ac roy Belg 1906, 134 — Henry, Rec 26, 89 (1907)

²⁾ Rosenthaler, Arch 244, 373 (1906) — Süddeutsche Apoth Ztg 1907, 412 — Z ang 20, 412 (1907)

³⁾ Ch Ztg 17, 611 (1893)

⁴⁾ Ann 195, 334 (1879), 197, 193 (1879) — Russ 13, 564 (1881) — Willstätter und Hocheder, Ann 354, 249 (1907)

Nennt man die Prozentzahl an Ester, die nach einstündiger Einwirkung aquimolekularer Mengen von Alkohol und Essigsäure (bei 155°) sich ergibt, den Wert der Anfangsgeschwindigkeit, den nach 120 Stunden erzielten Umsatz den Grenzwert, so findet man für die primären Alkohole die Formel

	Anfangsgeschwindigkeit	Grenzwert
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$	46.7	66.6
$\text{R}_3\text{CHCH}_2\text{OH}$	44.4	67.4
$\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{OH}$	35.7	59.4
$\text{C}_n\text{H}_{2n-3}\text{OH}$	20.5	—
$\text{C}_n\text{H}_{2n-7}\text{OH}$	38.6	60.8

Für die sekundären Alkohole die Formel

$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$	16.9—26.5	58.7—63.1
$\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{OH}$	15.1	52.0—61.5
$\text{C}_n\text{H}_{2n-3}\text{OH}$	10.6	50.1
$\text{C}_n\text{H}_{2n-7}\text{OH}$	18.9	—
$\text{C}_n\text{H}_{2n-15}\text{OH}$	22.0	—

Für die tertiären Alkohole die Formel

$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$	0.9—2.2	0.8—6.6
$\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{OH}$	3.1	0.5—7.3
$\text{C}_n\text{H}_{2n-3}\text{OH}$	—	3.1—5.4
$\text{C}_n\text{H}_{2n-7}\text{OH}$ (Phenole)	0.6—1.5	8.6—9.6
$\text{C}_n\text{H}_{2n-13}\text{OH}$	—	6.2

Ausführung der Bestimmungen. Zu jeder Bestimmung werden ca. 2 g Alkohol und die aquimolekulare Menge reiner, wasserfreier Essigsäure benutzt. Die Erhitzung des Gemisches wird in zugeschmolzenen dünnwandigen Glasrohren von etwa 5 mm innerem Durchmesser vorgenommen (Fig. 190). —

Um die Flüssigkeit in dieselben einzuführen, wird die ausgezogene Spitze des gewogenen Röhrchens in das Gemisch von Saure und Alkohol getaucht und mittels Kautschukschlauches so viel eingesogen, daß das Röhrchen, dessen Kapazität etwa 1 ccm beträgt, halb gefüllt ist. Dann schmilzt man bei C zu, dreht das Röhrchen um, entfernt durch leichtes Klopfen die Flüssigkeit aus c und schmilzt wieder etwa in der Hälfte der Capillare ab. Nun werden wieder alle Teile des Röhrchens gewogen und aus der Gewichtszunahme die Menge der in Untersuchung genommenen Mischung bestimmt. Auf dieselbe Art füllt man noch 3—4 Röhrchen. Bei hochmolekularen Alkoholen nimmt man etwas größere Röhrchen. Feste Alkohole werden in dem unausgezogenen tarierten Röhrchen gewogen, dann dasselbe justiert und die Essigsäure eingesogen.

Die Röhrchen werden mittels ihres einen hakenartigen Endes in das durch einen Thermoregulator auf 155° gehaltene Bad (Glycein oder Paraffin) gebracht (Fig. 191), in dem sie vollständig eingetaucht sein müssen.

Durch einen blinden Versuch konstatiert man, ob und wieviel Essigsäure durch das Glas des Röhrchens neutralisiert wird, und zieht eventuell diese Differenz in Rechnung.

Nach einer Stunde wird das erste Röhrchen, eventuell ein zweites Kontrollröhrchen, herausgenommen, gereinigt und in eine starkwandige Flasche mit gut schließendem Stopfen gebracht, durch Schütteln zertümmert, 50 ccm neutralisierter Alkohol und etwas Phenolphthaleinlösung (besser als, nach Menschutkin, Rosolsäure) zugefugt und mit $\frac{1}{10}$ -Barythydratlösung titriert (Anfangsgeschwindigkeit)



Fig. 190

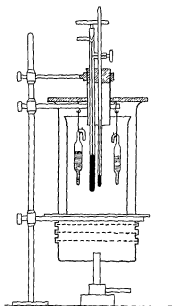


Fig. 191

Die Titrierstellung erfolgt rasch und genau durch Eindampfen einer gemessenen Menge Barythydrat mit Schwefelsäure im Platintiegel, Gluhen und Wagen des Bariumsulfats.

Der Grenzwert durfte stets nach 120 Stunden erreicht sein.

Genauer, wenn auch weniger expeditiv, ist es, die Esterifizierung bei gewöhnlicher Temperatur sich vollziehen zu lassen. So wurden Geraniol und Linalool mit 6 Molekulen Essigsäure gemischt und bei konstanter (Zimmer-) Temperatur sich selbst überlassen. Verestert waren nach

	24 Stunden	10 Tagen	24 Tagen	5 Monaten	12 Monaten
von Geraniol	5,5	20,2	45,0	85,6	90,0 %
von Linalool	0,4	0,6	1,1	3,9	5,3 %

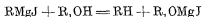
sonach ist Linalool als tertiärer Alkohol anzusprechen ¹⁾

¹⁾ Roure Berland Fils, B (2), 5, 3 (1907)

C Kryoskopisches Verhalten der Alkohole (Biltz¹⁾) Hydroxylhaltige Substanzen zeigen in Benzollösung bei größeren Konzentrationen infolge Assoziation ein scheinbar steigendes Molekulargewicht (Beckmann, Auwers) Bei Ketonen dagegen ändert sich mit steigender Konzentration die Größe für das Molekulargewicht nur sehr wenig

Die kryoskopische Kurve ist nun für die einzelnen Gruppen von Alkoholen verschieden, und zwar zeigen die primären Alkohole die am stärksten, die tertiären die am wenigsten steigende Kurve, die sekundären Alkohole stehen in der Mitte Die Kurve steigt um so rascher, je niedriger das wirkliche Molekulargewicht des Alkohols ist

D Nach Tschugaeff²⁾ werden die Magnesiumverbindungen vom Typus RMgJ wie durch Wasser, so auch durch viele Hydroxylverbindungen (Alkohole, Phenole, Oxime) nach folgender Gleichung zersetzt



Die auf den Gehalt an Hydroxyl zu prüfende Substanz (0,1 bis 0,15 g) wird nach sorgfältigem Trocknen mit dem im Überschuß genommenen Methylderivate, CH_3MgJ , in Reaktion gebracht Hierbei bildet sich Methan, wenn die Substanz Hydroxyl enthält Substanzen, die kein Hydroxyl enthalten, scheiden auch kein Gas aus Auf diese Weise läßt sich im allgemeinen das Vorhandensein von Hydroxylgruppen qualitativ feststellen

Außerdem läßt sich die angeführte Eigenschaft der magnesiumorganischen Verbindungen auch zur Trennung hydroxylhaltiger Substanzen von solchen benutzen, die kein Hydroxyl enthalten, insbesondere zur Trennung von Alkoholen und Kohlenwasserstoffen Das zu trennende Gemisch wird zu der im Überschuß genommenen Lösung der Verbindung CH_3MgJ gegeben Hierbei entsteht Methan, und der Alkohol ROH geht in die nicht flüchtige Verbindung ROMgJ über, während der Kohlenwasserstoff frei bleibt und unter vermindertem Drucke, nach dem Verjagen des Äthers, abdestilliert werden kann Dem Rückstande entzieht man den Alkohol mit Wasser

Über die Ausbildung dieser Reaktion zu einer quantitativen Bestimmungsmethode für hydroxylhaltige Substanzen siehe S 547 ff

E Über die Saurechloridreaktion siehe S 494

F Auch die Fähigkeit der Alkohole, sich mit Chlorcalcium zu verbinden,³⁾ wird gelegentlich als Hydroxyreaktion verwertet⁴⁾

¹⁾ Z phys **27**, 520 (1899), **29**, 249 (1899)

²⁾ Ch Ztg **26**, 1043, 1902 — B **35**, 3912 (1902)

³⁾ Siehe S 82 und Jones und Getman, Am **32**, 338 (1904)

⁴⁾ Thoms und Beckström, B **35**, 3191 (1902)

G Bei der Dampfdichtebestimmung nach V und C Meyer zeigen die überhitzten Dämpfe der drei Klassen von Alkoholen ebenfalls ein verschiedenes Verhalten¹⁾

Primäre Alkohole sind noch bei der Siedetemperatur des Anthracens (360°) beständig, sekundäre Alkohole zerfallen bei dieser Temperatur in Wasser und ungesättigte Kohlenwasserstoffe, ertragen aber noch die Siedetemperatur des Naphthalins (218°), während tertiäre Alkohole sich bereits bei dieser Temperatur spalten

Gibt daher ein Alkohol z. B. im Naphthalindampfe noch normale Zahlen, im Anthracendampfe aber nurmehr den halben theoretischen Wert seiner Dampfdichte, so ist er als sekundär anzusprechen

Isopropylalkohol und tertiärer Butylalkohol zeigen eine abnorme Beständigkeit, im übrigen ist die Reaktion für primäre Alkohole der Fettreihe bis C₇, für sekundäre bis C₆, für tertiäre bis C₁₂ anwendbar

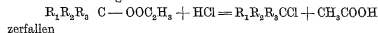
H Reaktion von Sabatier und Senderens²⁾ Beim Überleiten über reduziertes, auf 300° erhitztes Kupfer werden die primären Alkohole in Aldehyd und Wasserstoff, die sekundären in Keton und Wasserstoff, die tertiären endlich in Wasser und ungesättigten Kohlenwasserstoff zerlegt

Man behandelt das Reaktionsprodukt mit Caroschem Reagens, wodurch der eventuell entstandene Aldehyd, resp. der primäre Alkohol erkannt wird, hierauf mit Semicarbazid, wodurch das Keton, resp. der sekundäre Alkohol nachgewiesen wird, endlich mit Brom, das augenblicklich entfärbt wird, wenn aus der Zersetzung eines tertiären Alkohols ein ungesättigter Kohlenwasserstoff hervorgegangen war

J Bouveault³⁾ charakterisiert die primären und sekundären Alkohole durch die Semicarbazone ihrer Benztraubensäureester

K Reaktion von Bacoresco⁴⁾ Man lost 15 g Molybdänsäure in 85 g konzentrierter auf ca. 85° erwärmter Schwefelsäure. Man uberschichtet die mit etwas Wasser verdünnte hydroxylhaltige Substanz mit dem gleichen Volum des Reagens. An der Berührungsstelle entsteht sofort ein blavioletter Ring

L Nach Henry⁵⁾ unterscheiden sich die Acetate der tertiären Alkohole sehr wesentlich von denen der primären und sekundären, indem sie durch rauchende Salzsäure bei Zimmertemperatur rasch nach der Gleichung



Analogs wirken Salzsäure und Acetylchlorid auf die tertiären Alkohole (siehe S. 456)

¹⁾ Kling und Viard, C r 138, 1172 (1904) — Kling, Bull. (3), 35, 400 (1906)

²⁾ Bull. (3), 33, 263 (1905) — Mailhe, Ch. Ztg. 32, 229 (1908)

³⁾ C r 138, 984 (1904)

⁴⁾ Ph. C. H. 45, 574 (1904) — Z. anal. 44, 437 (1905)

⁵⁾ Rec. 26, 449 (1907)

5 Reaktionen der mehrwertigen Alkohole

A Esterifizierungsgeschwindigkeit¹⁾

Für die Esterifizierungsgeschwindigkeit der Glykole mit Essigsäure fand Menschutkin folgende Werte

	Anfangsgeschwindigkeit	Grenzwert
Primäre Glykole	43—49	54—60
Primär-sekundäre Glykole	36 4	50 8
Sekundäre Glykole	17 8	32 8
Tertiäre Glykole	2 6	5 9
(Zweiwertige Phenole	0	7)

B Verhalten gegen organische Säurechloride²⁾

Bei der Einwirkung organischer Säurechloride wird die eine Hydroxylgruppe acyliert und an die Stelle der zweiten Chlor eingeführt (Halogenhydrine)

C Einwirkung verdünnter Säuren³⁾

1,2-Diole werden unter dem Einfluß verdünnter Säuren (und ebenso durch Chlorzink, Phosphorpentoxyd oder Wasser allein bei hoher Temperatur) ausnahmslos in Aldehyde oder Ketone oder in beide zugleich übergeführt. Der Hergang vollzieht sich so, als ob ein an C neben Hydroxyl gebundenes H resp. Alkyl (Pinakone) mit einem an das Nachbar-C gebundenen OH Platz wechseln würde, wobei dann unter Wasseraustritt eine CO-Gruppe entsteht.

1,4- und 1,5-Diole heften beim Erhitzen mit verdünnten Säuren ringförmige 1,4- und 1,5-Oxyde.

1,3-Diole heften je nach ihrer Konstitution Aldehyde und Ketone, und zwar dann, wenn das in Stelle (2) befindliche C (von der einen OH-Gruppe als (1) an gerechnet) mit mindestens einem Wasserstoffatom verbunden ist, wenn dies nicht der Fall ist, aber das an Stelle (4) befindliche C an Wasserstoff gebunden ist — wodurch eine Abspaltung von H aus (4) mit OH aus (3) möglich ist — so entsteht ein 1,4-Oxyd. Ist auch dies nicht der Fall, so treten andere Umlagerungen ein. In jedem Falle aber treten nebenbei Doppel-oxyde auf, die aus zwei Molekülen Glykol unter zweimaligem Wasseraustritt entstehen. Diese Doppel-oxyde scheinen für die 1,3-Diole charakteristisch zu sein.

D Nach Klein und Jehn verwandeln mehrwertige Alkohole die alkalische Reaktion von Boraxlösungen gegen Indikatoren in eine saure.⁴⁾

¹⁾ Menschutkin, B 18, 1812 (1880)

²⁾ Lourenço, Ann Chim (3), 67, 259 (1863)

³⁾ Lieben, M 23, 60 (1902) — Kondakow, J pr (2), 60, 264 (1899) — Ch Ztg 26, 469 (1902)

⁴⁾ Klein, C r 86, 820 (1878), 99, 144 (1884) — Z ang 9, 551 (1896), 10, 5 (1897) — Jehn, Arch (3), 25, 250 (1887) — Z anal 27, 395 (1888) — Lambert, C r 108, 1010 (1889)

$\begin{array}{c} =\text{C} \\ | \\ \text{C}=\text{C}-\text{OH} \end{array}$

6. Reaktionen des phenolischen Hydroxyls

A Die Eisenchloridreaktion ¹⁾ Die überwiegende Mehrzahl der Phenole und der von den denselben ableitbaren Verbindungen gibt in wässriger Lösung auf Zusatz von Eisenchlorid eine charakteristische Färbereaktion

Worin das Wesen der Reaktion besteht, ist indes nur in wenigen Fällen aufgeklärt Die Prozesse verlaufen auch nicht immer gleichartig In gewissen Fällen ist die Bildung von Chinhydrone oder anderen Chinonfarbstoffen als Ursache der Färbung anzusehen Bei den Naphtholen bewirkt das Eisenchlorid durch Aboxydation von Kernwasserstoff eine Verkettung der Kerne selbst Nach Raschig ²⁾ ist die Eisemeaktion der Phenole allgemein die Folge einer Ferrisalz-bildung ³⁾ Die starken sauren Phenole (Phenolsulfosäuren) bilden dementsprechend stabilere Salze und zeigen (in saurer Lösung) bestandigere und intensivere Färbung („Tintenbildung“)

Allgemeine Regeln für die Nuance der Färbung oder für die Fälle, wo die Reaktion ganz ausbleibt, lassen sich zurzeit noch wenige geben Sicher ist nur daß zum Zustandekommen der Reaktion die Hydroxylgruppe frei (unverestert usw.) sein muß Die entgegengesetzte alte Beobachtung von Biechele ⁴⁾, wonach der p-Chlor-m Kresol methyläther mit Eisenchlorid eine grüne Färbung gibt, bedarf der Überprüfung

Das Phenol selbst gibt nur in nicht sehr verdünnter Lösung (bis 1:3000) violette Färbung Alkohol und Säuren bringen ebenso wie ein Überschuß von Eisenchlorid die Farbe zum Verschwinden

Auch sonst ist natürlich eine gewisse Konzentration der Lösung zum Zustandekommen der Reaktion notwendig

Sehr schwer in Wasser lösliche Phenole, wie Thymol, Carvacrol, Eugenol, zeigen daher die Reaktion nicht Verwandelt man aber diese Substanzen in ihre leicht löslichen Sulfosäuren, so geben sie die Färbereaktion ⁵⁾

Die drei Phenolmonosulfosäuren geben eine violette, die Disulfosäuren eine rote Färbung ⁶⁾

Während die übrigen Salicylsäurederivate mit unsubstitu-
iertem Hydroxyl alle mit Eisenchlorid reagieren, bleibt die äußerst

¹⁾ Siehe auch die weitverbreitete Broschüre von E. Nickel, Färbereaktionen der Kohlenstoffverbindungen, 2. Aufl., 1890, S. 67 ff

²⁾ Z. anorg. 30, 2066 (1907)

³⁾ Über farbige organische Ferriverbindungen überhaupt siehe Hantzsch und Desch, Ann. 328, 1 (1902) — Hopfgartner, M. 29, 689 (1908)

⁴⁾ Ann. 151, 214 (1869)

⁵⁾ Rosenthaler, Vhdg. Ges. Naturf. f. 1906, S. 211 — Siehe übrigens auch die Erklärungsweise hierfür von Raschig

⁶⁾ Städeler, Ann. 144, 298 (1867) — Baith u. Senhofer, B. 9, 969 (1876) — Obermiller, B. 40, 3631 (1907)

schwer in Wasser lösliche Salicyloanthranilsäure nach Hans Meyer¹⁾ ungefärbt

Derivate der Orthoreihe Dieselben zeigen fast durchgehends intensive Reaktion

Es färben sich mit Eisenchlorid

o-Kiesol blau,
 α -Naphthol violett (Flocken, in Äther mit blauer Farbe löslich),
 Benzocatechin smaragdgrün, auf Zusatz von Bicarbonat violettrot,
 Pyrogallol braun, auf Sodazusatz rotviolett,
 Oxyhydrochinon bläulichgrün, mit Soda dunkelblau bis weinrot,
 o-Oxybenzaldehyd violett,
 o-Oxybenzaldehyd-m-Carbonsäure violett,
 Salicylsäure violett,
 Salicylsäureamid violett,
 Samtliche Nitrosalicylsäuren blutrot,
 Oxyterephthalsäure violettrot,
 Oxynaphthoesäure 1 2 blaugrün
 „ 2 1 blau,
 „ 2 3 blau,
 „ 8 1 violett (Niederschlag),
 Dioxybenzoesäure 3 4 blaugrün, mit Soda dunkelrot,
 „ 2 6 violett, dann blau,
 „ 2 5 tiefblau,
 „ 2 3 tiefblau, mit Soda violettrot,
 Thioxybenzoesäure 2 3 4 blauschwarz,
 „ 2 4 6 blau, dann schmutziggelb
 „ 3 4 5 violett,
 α -Homoprotocatechusaure grasgrün,
 Hydrokaffeinsäure grasgrün,
 Homobenzocatechin grün,
 Protocatechualdehyd grün,
 1 2-Xylenol (3) bläuviolett,
 1 3-Xylenol (4) blau,
 Oxyterephthalsäuredimethylester violett
 „ „ β Monomethylester violett ²⁾

Es färben sich also die Derivate des Brenzcatechins grünlich, die Derivate der Salicylsäure violett bis blau, die Nitrosalicylsäuren rot

Keine Färbung zeigen 1 4-Xylenol (2), Mesitol, Pseudocumenol, Thymol und Pikmansäure

Derivate der Metareihe Dieselben haben im allgemeinen keine große Tendenz zu Färbungen

¹⁾ Festschrift für Adolf Lieben 1906, S. 479 — Ann. 351, 279 (1907)

²⁾ Konstitutionsbestimmung mittels der Eisenreaktion Wegscheider und Bittner, M. 21, 650 (1900)

Es zeigen mit Eisenchlorid

m-Kiesol blaue Färbung,
 Resorcin dunkelviolette Färbung,
 β -Naphthol schwachgrüne Färbung,
 m-Oxybenzaldehyd keine Färbung,
 Oxyterephthalsäure- α -Methylester rotgelbe Färbung,
 m-Oxybenzoesäure keine Färbung,
 Isovanillinsäure keine Färbung,
 o-Homo-m-Oxybenzoesäure keine Färbung,
 m- „ „ brauner Niederschlag,
 p- „ „ hellbrauner „
 Phloroglucin violette Färbung,
 1 3-Xylenol (5) keine Färbung,
 1 2-Xylenol (4) „ „
 Dioxymethylbenzoesäure 3 5 keine Färbung

Derivate der Para-Reihe Wird in das Phenolmolekül die Methylgruppe oder die Aldehydgruppe in p-Stellung eingeführt, so tritt Färbereaktion ein. Die Carboxylgruppe verhindert die Reaktion oder gibt höchstens zu gelben bis roten Färbungen bzw. Fällungen Veranlassung.

Es zeigen

p-Kiesol blaue Färbung,
 Hydrochinon blaue Färbung, dann Chinonbildung,
 p-Oxybenzaldehyd violette Färbung,
 p-Oxybenzoesäure gelbe Färbung,
 o-Homo-p-Oxybenzoesäure keine Färbung,
 m- „ „ „ „ „ „
 Saligenin-p-Carbonsäure „ „
 Vanillinsäure „ „
 o-Aldehydo-p-Oxybenzoesäure rote Färbung,
 α -Oxyisophthalsäure rote Färbung,
 Tyrosinsulfosäure violette Färbung,
 1 4-Oxynaphthoesäure schmutzvioletter Niederschlag

Derivate der Pyridinreihe Dieselben geben ebenfalls zu-
 meist Eisenchloridreaktion

Es geben mit Eisenchlorid

α -Oxypyridin rote Färbung,
 β - „ „ „ „ „ „
 Dibrom- β -Oxypyridin violette Färbung,
 Dichlor- α -Oxypyridin keine Färbung,
 γ -Oxypyridin gelbe Färbung,
 Pyrokomenaminsäure violette Färbung,
 $\beta\beta'$ -Dioxypyridin braunrote Färbung,
 Glutazin tiefrote Färbung (wird beim Erwärmen dunkelgrün),

Pyromekazonsäure indigoblaue Färbung,
Brompyromekazonsäure tiefblaue Färbung,
Nitropyromekazonsäure blutrote Färbung,
1,3,5-Trioxypyridin tiefrote Färbung (beim Erwärmen gelb),
Tetraoxypyridin schmutzig violette Färbung,
(sog. α -Oxyphenolsäure) rotlichgelbe Färbung,
Chlor- β -Oxyphenolsäure gelbbrote Färbung,
Komenammsäure violette Färbung,
Monoacetylkomenammsäureäthylester keine Färbung,
Tioxypicolsäure indigoblaue Färbung,
Bromtioxypicolsäure tiefblaugrüne Färbung,
 α' -Oxyphenolsäure gelbe Färbung,
 α' -Oxyphenolsäure tieftote Färbung,
Chelidamsäure rote Färbung,
Dichlochelidamsäure purpurnote Färbung,
Dibromchelidamsäure fuchsinrote Färbung,
Kynurin schwach karminrote Färbung,
B1 Oxy 2 Chinolinbenzocarbonsäure violett-tiefbraune Färbung,
B1 Oxy 3 „ „ rotbraune Färbung,
B1 Oxy 4 „ „ grüne Färbung,
B3 Oxy „ „ blutrote Färbung,
(sog. α -Oxyphenolsäure) grüne Färbung,
Carbostyryl- β -Carbonsäure braunrote Färbung.¹⁾
n-Methylendioxychinolin-carbonsäure blaue Färbung,
B1 Oxychinolindicarbonsäure kirschrote Färbung,
Py- γ Oxychinaldin- β -Carbonsäure rote Färbung,
B1 Oxytetrahydrochinolin dunkelrotbraune Färbung,
B1 Oxy-n-Athyltetrahydrochinolin dunkelbraune Färbung,
B2 Oxytetrahydrochinolin leuchtgelbe bis braunrote Färbung,
B4 Oxytetrahydrochinolin tief dunkelrote Färbung

Es sei übrigens hervorgehoben, daß auch das Thallin (B 3 Methoxytetrahydrochinolin), das keine freie Hydroxylgruppe besitzt, mit Eisenchlorid (und anderen Oxydationsmitteln) ebenfalls eine — intensiv smaragdgrüne — Färbung liefert.

Andereiseits geben fast alle α -Oxy- und Carboxy-Derivate des Pyridins und Chinolins mit Eisenvitriol gelbrote bis blutrote Färbungen (Skraup²)

Wolff empfiehlt, da die Reaktion durch gleichzeitige Anwesenheit von Oxydsalz wesentlich abgeschwächt werden kann, an Stelle des Vitriols das stabilere Mohrische Salz zu verwenden

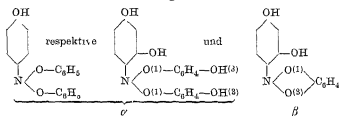
Trimethylchinoxaline zeigt die Reaktion nicht ³⁾

¹⁾ Friedländer und Gohring, B 17, 459 (1884) — Nach meinen Beobachtungen tritt mit der reinen Substanz keine Färbung ein. H. M.

²) M 7, 212 (1886)

³⁾ Wolff, *Ann.* **322**, 372, *Ann.* (1902)

B Liebermannsche Reaktion¹⁾ Mit salpetriger Säure und wasserentziehenden Mitteln bilden die einwertigen Phenole mit nicht substituierter Parastellung und die mehrwertigen Phenole der Metareihe²⁾ infolge Bildung von Paranitrosophenolen, die sich mit unverändertem Phenol unter Wasseraustritt verbunden, schon gefärbte Farbstoffe von wahrscheinlich folgender Struktur



von denen man die ersten nach Brunner und Chuit als α -, die letzteren als β -Dichrome bezeichnet, wegen ihrer prächtigen Fluoreszenz und ihres Dichroismus

Nach Liebermanns Vorschrift verwendet man als Reagens konzentrierte Schwefelsäure, in verschließbarer Flasche mit 5–6 Proz. Kaliumnitrit versetzt. Durch Schütteln bewirkt man die Absorption der Dämpfe.

Die Substanz wird unter Kühlung in möglichst konzentrierter wässriger oder schwefelsaurer Lösung mit dem vierfachen Volum des Reagens versetzt. Unter Erwärmung tritt die Farbstoffbildung ein. Durch vorsichtiges Eingießen in Wasser (Kühlen!) kann man den betr. Farbstoff fallen, der dann in schwach essigsaurer, verdünnter alkoholischer Lösung Seide schon anzufärben pflegt.

Eijkman³⁾ verwendet Äthylnitrit in Form des Spiritus aethernitrosi, der zu der mit dem gleichen Volum konzentrierter Schwefelsäure versetzten Phenolprobe zugetropft wird. Das Reagens bereitet man, indem man salpetrigsaures Kalium mit Alkohol und etwas überschüssiger verdünnter Schwefelsäure übergießt und dekantiert. Ebenso gut wird man auch Amylnitrit verwenden können⁴⁾.

Die Reaktion ist übrigens nicht auf die Phenole beschränkt, da nach Liebermann⁵⁾ auch Thiophen und seine Derivate zur Bildung blauer bis grüner Färbungen Anlaß geben.

Über andere Farbreaktionen der Phenole siehe

Alvarez, Ch. News **91**, 125 (1905) (Natriumsuperoxyd)

Aloy und Laprade, B **33**, 860 (1900) (Uraninitrat)

Stobbe und Werdermann, Ann **326**, 373 (1903)

¹⁾ B **7**, 248, 806, 1098 (1874) — Kramer, B **17**, 1875 (1884)

²⁾ Liebermann u. Konstantzki, B **17**, 885, Ann. (1884) — Brunner u. Chuit, B **21**, 249 (1888) — Siehe übrigens Nietzki, Farbstoffe, 4. Auflage, S. 211 und Decker u. Solonina, B **35**, 3217 (1902)

³⁾ New Remedies **11**, 340 — Ref. Z. anal. **22**, 576 (1883)

⁴⁾ Vgl. Claisen und Manasse, B **20**, 2197, Ann. (1887)

⁵⁾ B **16**, 1473 (1883), **20**, 3231 (1887)

C Durch Halogene, namentlich Brom und Jod, werden die Phenole leicht substituiert. Auf dieses Verhalten sind Methoden zur quantitativen Bestimmung der Phenole gegründet worden. Es wird genügen, für diese hauptsächlich technischen Zwecken dienenden Verfahren die Literaturstellen anzuführen.

Titrationen mit Brom

- Koppeschaar, Z anal **15**, 242 (1876) — J pr (2), **17**, 390 (1879)
 Benedikt, Ann **199**, 128 (1877)
 Degener, J pr (2), **20**, 322 (1879)
 Seubert, B **14**, 1581 (1881)
 Kleinert, Z anal **23**, 1 (1884)
 Endemann, C **1884**, 892
 Weinreb und Bondy, M **6**, 506 (1885)
 Beckurts, Arch (3), **24**, 562 (1886) — Z anal **26**, 391 (1887)
 Toth, Z anal **25**, 160 (1886)
 Weiner, Jb **1886**, 633
 Keppeler, Arch f Hyg **18**, 51 (1893)
 Stockmeier und Thurnauer, Ch Ztg **17**, 119, 131 (1893)
 Vaubel, Ch Ztg **17**, 245, 414 (1893) — Z ang **11**, 1031 (1898) — J pr (2), **48**, 74 (1893), (2), **67**, 476 (1903)
 Zimmermann, Soc **46**, 259 (1894)
 Freyer, Ch Ztg **20**, 820 (1896)
 Dietz und Clauser, Ch Ztg **23**, 732 (1898)
 Wagner, Diss, Marburg 1899
 Clauser, Ost Ch Ztg **2**, 585 (1899)
 Ditz, Z ang **13**, 1155 (1899)
 Ditz und Cedivoda, Z anal **37**, 873 (1899), **38**, 897 (1900)
 Fresenius und Grunhut, Z anal **38**, 298 (1900)
 Lloyd, Am Soc **27**, 16 (1905)
 Riedel, Z phys **56**, 243 (1906)
 Seidell, Am Soc **29**, 1091 (1907) (Amme)

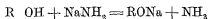
Titrationen mit Jod

- Ostermayer, J pr (2), **37**, 213 (1888)
 Kehrmann, J pr (2), **37**, 9, 134 (1888), **38**, 392 (1888)
 Messinger und Pickersgill, B **23**, 2761 (1890)
 Messinger und Vortmann, B **22**, 2312 (1889), **23**, 2753 (1890)
 Kossler und Penny, Z physiol **17**, 121 (1892)
 Fierichs, Apoth Ztg **11**, 415 (1896)
 Neubeig, Z physiol **27**, 123 (1899)
 Vaubel, Ch Ztg **23**, 82 (1899), **24**, 1059 (1900)
 Bougault, C r **146**, 1403 (1908)

Titration (mehrfach) nitrierter Phenole

- Schwaia, M **19**, 139 (1898)

D Natriumamid wird durch Phenole nach der Gleichung



zersetzt

Schryver¹⁾ benutzt diese Reaktion zur quantitativen Bestimmung des phenolischen Hydroxyls („Hydroxylzahl“)

Ungefähr ein Gramm feingepulvertes Natriumamid²⁾ wird ein paarmal mit kleinen Quantitäten thiophenfreien Benzols gewaschen und dann in ein Kolbchen *A* von 200 ccm Inhalt gebracht, dessen doppelt durchbohrter Kork einen Scheidetrichter *B* und einen Rückflußkühler trägt. Letzterer ist wieder mit einem Absorptionsgefäße für das Ammoniak *C* und mit einem Aspirator verbunden.

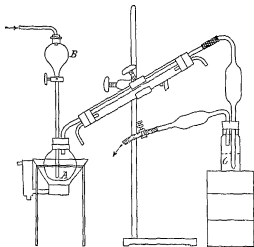


Fig 102

In das Kolbchen werden 50—60 ccm Benzol (Toluol, Xylol) gebracht und 10 Minuten lang auf dem Wasserbade gekocht, während ein Strom von kohlensäurefreier trockener Luft durchgesaugt wird, um durch eventuellen Wassergehalt des Benzols gebildetes Ammoniak zu entfernen. Nun werden in den Absorptionsapparat 20 ccm Normal-schwefelsäure gebracht und die Lösung des Phenols in reinem Benzol, die durch längeres Stehen über geschmolzenem Natriumacetat vollständig getrocknet sein muß, durch den Scheidetrichter eingesaugt und unter Durchsaugen von Luft weiter gekocht. Nach 1 1/2 Stunden ist der Versuch als beendet anzusehen. Schließlich wird das Ammoniak unter Verwendung von Methylorange als Indikator titriert.

¹⁾ Ch. Ind. 18, 533 (1899) — Bericht von Schimmel und Co 1899, S. 60 — Haller, C. r. 138, 1139 (1904)

²⁾ Von der Gold- und Silberscheidanstalt vorm. Rosser, Frankfurt a. M. und von Kahlbaum, Berlin

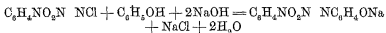
Alkohole und Amine¹⁾ wirken in gleicher Weise auf Natriumamid. Das Natriumamid reagiert ferner auch mit Ketonen, worauf entsprechend Rücksicht zu nehmen ist.²⁾

Die Methode ist auf ± 2 Proz. genau.

E. Mit Diazokörpern geben Phenole, in denen die Para-Stellung oder eine der beiden Ortho-Stellungen unbesetzt ist,³⁾ Oxyazokörper von meist intensiv roter oder rotgelber Farbe. Ungesättigte Seitenketten oder Azogruppen erschweren die Kuppelungsfähigkeit der Phenole, am meisten, wenn die Seitenkette die Meta-Stellung innehat.⁴⁾ Als Diazokomponente verwendet man zweckmäßig entweder diazotierte Sulfanilsäure⁵⁾ oder Diazoparanitroanilin.

Letzteres Reagens verwendet Bader⁶⁾, um Phenole quantitativ als Azofarbstoffe zu fällen. Das Verfahren kann auch in der Anthrachinonreihe mit gutem Resultate verwendet werden.⁷⁾

Die Reaktion verläuft nach der Gleichung



50 cm³ einer wässrigen Lösung des zu untersuchenden Phenols, die nicht mehr als 0,1 g Phenol enthalten darf, werden mit 10 cm³ einer 5 %igen SodaaLösung versetzt, 20 cm³ der Diazolösung zugefügt und unter Kühlen und starkem Umschütteln tropfenweise 1–5 verdünnte Schwefelsäure zugesetzt, bis Entfärbung der Lösung und vollständige Abscheidung des Farbstoffes eingetreten ist. Als dann muß die Lösung stark sauer reagieren. Man läßt einige Stunden stehen, filtriert durch ein bei 100° getrocknetes gewogenes Filterrohrchen, wäscht aus bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaktion und wägt nach dem Trocknen bei 100°. Die Phenollösung darf weder Ammoniak noch Ammonsalze oder Amine enthalten.

Statt den entstandenen Farbstoff zu wägen, wie dies Bader vorgeschlagen hat, kann man auch das verbrauchte Nitrit messen.

¹⁾ S. 821

²⁾ Mon. scient. 1900, S. 34. — Roure-Bertrand fils, Ber. I, 1, 60 (1900).

³⁾ Nolting und Kohn, B. 17, 358, Ann. (1884). Paraoxybenzoesäure liefert hierbei (in alkalischer Lösung) Phenoldisazobenzol und etwas Phenoldisazobenzol, in SodaaLösung Phenoldisazobenzol und ein wenig Benzolazo-poxybenzoesäure. Linpricht und Fitze, Ann. 263, 236 (1884). — Grandmougin und Freimann, B. 40, 3453 (1907). — Über die Verdrängung von Azoresten durch Diazokörper. Nolting und Grandmougin, B. 24, 1602 (1891). — Grandmougin, Guisan und Freimann, B. 40, 3453 (1907). — Lwoff, B. 41, 1098 (1908). — Grandmougin, B. 41, 1403 (1908). — Siehe auch Scharwin und Kaljanow, B. 41, 2056 (1908).

⁴⁾ Borsche und Streitberger, B. 37, 4116 (1904).

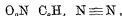
⁵⁾ Ehrlich, Z. f. kl. Med. 5, 285 (1885).

⁶⁾ Buletin societ. de science din Bucuresti 8, 51 (1899).

⁷⁾ Tschirch und Edner, Arch. 245, 150 (1907). — Oesterle und Tisza, Arch. 246, 157 (1908).

Bucherei¹⁾ hat in letzter Zeit diese Methode, die bisher an kleinen Fehlern krankte,²⁾ zu einer einwandfreien gemacht. Im folgenden ist hierüber das Wesentliche, zusammen mit eigenartigen Bemerkungen von Schwalbe³⁾ wiedergegeben.

Man stellt sich das Diazoniumchlorid



Cl

entweder aus dem p-Nitranilin selbst oder noch zweckmäßiger aus der in der Technik mit dem wohl nicht ganz zutreffenden Namen „Nitrosaminrot“ belegten Paste des Isodiazotats, $\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{Na} + \text{H}_2\text{O}$, dar. Dieses Natriumsalz ist in gesättigter Kochsalzlosung fast unlöslich und läßt sich daher durch Auswaschen mit einer solchen völlig von dem in der Regel in ihm noch vorhandenen Nitrit befreien. Dieses würde nämlich in solchen Fällen störend wirken, in denen die Kombination zum Farbstoff in (mineral- oder essig-)saurer Lösung erfolgt. Unter solchen Bedingungen wurde salpetrige Säure frei werden, die auf Amine unter Bildung von Diazoverbindungen und auf Phenole, Naphthole usw. unter Bildung von Nitrosoverbindungen einwirkt.

Der sehr einfache Prozeß des Auswaschens von Nitrosaminrotpaste mit gesättigter Kochsalzlosung kann ohne Beachtung gewisser Vorsichtsmaßregeln zu einem Mißerfolge führen. Hat man eine technische Nitrosaminrotpaste des Handels (Badische Anilin- und Sodafabrik) zur Verfügung, so muß man das Produkt möglichst sorgfältig absaugen, besser noch abpressen, den Saug- oder Pießkuchen mit gesättigter Kochsalzlosung anreiben, wiederum absaugen oder abpressen und nach abermaligem Anreiben mit Kochsalzlosung bei mäßiger Wärme (20–30 °) einige Tage stehen lassen, besser noch 24 Stunden ruhen. Die Paste erstarrt nämlich häufig zu einem harten Kuchen, dessen Verteilung in Teigform Schwierigkeiten macht, jedenfalls tut man gut, die Einstellung der Paste erst vorzunehmen, nachdem diesen anscheinende Hydratationsvorgang beendet ist.

Hat man Nitrosaminhandelspaste nicht zur Verfügung, so kann man sich das Isodiazotat leicht durch Eingießen von p-Nitrodiazoniumchlorid in Natronlauge, die man mit Kochsalzlosung verdünnt hat, bereiten. Es ist vorteilhaft, auf möglichst tiefe Temperaturen zu kühlen, denn man kommt dann mit einem geringen Überschuß an Natronlauge aus, kann also auch das Auswaschen des Niederschlages abkürzen und diesen leichter natronlaugefrei erhalten. Das bei starker Kühlung bereitete Isodiazotat fällt in einer sehr leicht filtrier-

¹⁾ Z. ang. 20, 877 (1907)

²⁾ Siehe 1. Auflage dieses Buches, S. 307, 531 und Lunge, Chem. Techn. Unters., 4. Auflage, S. 778 (1900) — Die Erklärung hierfür siehe S. 474

³⁾ Z. ang. 20, 1098 (1907)

baaren Form als grobkristallinisches, sandiges, braunes Pulver nieder, doch laßt es sich kaum zur gleichmäßigen Paste anrühren, da sich der schwere Niederschlag sehr rasch in der Kochsalzlosung am Gefäßboden absetzt. Rührt man jedoch die braunrote Modifikation einige Zeit mit lauwarmen Kochsalzlosung, so entsteht bald die bekannte gelbe Modifikation, die sehr lange als gleichmäßige Paste aufbewahrt werden kann. Die Nitrosaminpaste ist in der Regel 25 prozentig, d. h. sie enthält in 100 g etwa 25 g der Verbindung $\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{Na} + \text{H}_2\text{O}$ vom Molekulargewichte 207. Um z. B. einen Liter einer $\frac{1}{10}$ -Diazolösung herzustellen, verfährt man folgendermaßen:

$$\frac{4 \times 207}{10} = 82.8 \text{ g}$$

Paste werden mit ca. 200 ccm Wasser zu einem dünnen Brei angerührt, den man mit 30–40 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt.

Die angegebenen Volumenverhältnisse sind genau zu beachten. Eine Vermehrung des Wasservolumens verlangt die Zeit der Umsetzung ganz bedeutend, jedoch nur bei der nitritfreien Paste, während die nitrithaltige Paste fast momentan auch bei großen Wassermengen umgesetzt wird. Die Temperatur wird zweckmäßig zwischen 10 und 20° gehalten, unterhalb 10° geht die Umsetzung sehr langsam vor sich. Bei der nitritfreien Paste kann man fast mit der theoretischen Menge Salzsäure (2 Mol) auskommen, wenn man die Konzentration noch weiter erhöht. Es ist also die Bereitung von Diazolösungen mit sehr wenig freier Salzsäure möglich. Nach Zusatz der Salzsäure wartet man mit dem Abfiltrieren mindestens eine Stunde. Man hat dann den Vorteil, daß die abfiltrierte Diazolösung bei Aufbewahrung in Eis und im Dunkeln eine Woche lang konstanten Titer zeigt. Es hat sich nämlich herausgestellt, daß innerhalb der ersten Stunde nach erfolgter Umsetzung der Titer der Lösung zunächst etwas abnimmt. Vermuthlich kuppelt anfangs gelöste Diazoaminoverbindung mit β -Naphthol. Hat sich aber die Diazoaminoverbindung erst einmal völlig abgeschieden — und dies ist nach etwa einer Stunde der Fall —, so beeinflußt sie den Titer nicht mehr.

Will man sich die Diazolösung unmittelbar aus p-Nitranilin darstellen, so benutzt man am besten die Vorschrift¹⁾ der Hoechst-Farwerke. 14 g p-Nitranilin werden in 60 ccm kochendem Wasser und 22 ccm Salzsäure (35 Proz.) gelöst, unter gutem Rühren — am besten durch Schütteln unter einem Wasserstrahl — abgekühlt, 100–150 g Eis in fein zerklüftem Zustande eingetragen und 28 ccm einer Nitritlösung von 290 g im Liter auf einmal unter heftigem Umschütteln hinzugegeben. Fast noch sicherer ist es, das gepulverte Nitrit auf einmal in fester Form einzutragen. Wesentlich ist die Bildung eines feinen, gleichmäßig verteilten Breies von p-Nitranilinchlorhydrat durch

¹⁾ Kruzer Ratgeber, S. 142

heftiges Schütteln und rasches Kühlen, ferner die unverzügliche Zugabe von Eis und Nitrit. Wartet man auch nur einige Minuten, so ist der Brei von Chlothydrat so grobkristallinisch, daß die Diazotierung mißlingen kann. Alle Ingredienzien sind also vorher abzuwiegen.

Deiartige Diazolosungen sind jedoch nicht völlig frei von salpetrigen Säure. Die im Vakuum bereiteten Präparate Azophoriot PN (Hochster Farbwerte) und Nitiazol C (Cassella) u. a. m. sind dabei vorzuziehen, da man aus ihnen durch bloßes Lösen eine allerdings verhältnismäßig salzreiche Diazolosung erhält. In der Haltbarkeit ist aber die Nitrosammonotpaste den genannten Präparaten überlegen, sofern sie in gut geschlossenen Gefäßen und vor Licht geschützt bewahrt wird.

Als Ursubstanz, die zur Einstellung der Diazolosung sehr wohl geeignet ist, benutzt man in der Technik β -Naphthol, das in vollkommen reiner Form leicht zu haben ist. Zur Kontrolle führt man eine Bestimmung des Schmelzpunktes aus, der bei 112° liegen muß. Handelt es sich um weniger genaue Bestimmungen, so kann man auch andere bequemer zu titrierende Zwischenprodukte von bekanntem Gehalt, z. B. 2,6-Naphtholmonosulfosäure oder R-Salz, der Titration zugrunde legen. Doch ist zu beachten, daß deiartige salzhaltige Substanzen nicht die nämliche Gewähr der gleichmäßigen und (mit Rücksicht auf den veränderlichen Wassergehalt der umgebenden Atmosphäre) konstanten Beschaffenheit bieten wie schmelzpunktstreu β -Naphthol, und daß sie außerdem auch im Laufe der Zeit mehr oder minder weitgehenden bleibenden Veränderungen unterliegen können.

Einstellung der Diazolosung mittels β -Naphthol nach Schwalbe ¹⁾

In einem 3-Litergefäß (Becherglas oder besser Batterieglass „Stutzen“) werden 1,44 g sublimiertes β -Naphthol ²⁾ mit 2 cm konzentrierter Natronlauge von 30–35 Proz. Gehalt versetzt, 10–20 cm warmes Wasser hinzugefügt und bis zur völligen Lösung umgerührt. Nunmehr wird mit warmem (ca. 25 – 30°) Wasser auf 2 – $2\frac{1}{2}$ Liter verdünnt, mit Essigsäure bis zur sauren Reaktion auf Lackmus angesäuert und ca. 50 g kristallisiertes Natriumacetat dazugegeben. Bei diesem Verdünnungsgrade fällt das β -Naphthol aus der sauren Lösung nicht mehr aus. Aus einer Burette läßt man dann die zu titrierende Diazolosung unter tüchtigem Umrühren hinzufießen. Der in Wasser total unlösliche Farbstoff fällt fast augenblicklich — eine Wirkung des Salzzusatzes — aus. Nahebei man sich mit dem Zusatz der Diazolosung dem mutmaßlichen Ende der Kuppelung, so beginnt man mit Tupfelproben. Ein Tropfen der Farbstoffbluthe wird auf

¹⁾ B. 88, 3072 (1905)

²⁾ Von Merck, Darmstadt

Filterpapier gebracht und der farblose Auslauftrand mit Diazolösung betupft

Tritt noch momentane Rotfärbung an, so ist weiterer Zusatz von Diazolösung in Mengen von 0,5 ccm nötig. Ist aber die Rotfärbung undeutlich oder gar verschwunden, so filtriert man eine Probe (3—4 ccm) der Farbstofflösung ab, teilt das Filtrat in zwei Hälften, fügt zur einen 1 Tropfen Diazolösung, zur zweiten 1 Tropfen β -Naphtholösung. Auf weißer Unterlage kann man mit aller Schärfe sogar bei künstlicher Beleuchtung die Rot- oder Rosafärbung beobachten. Man macht etwa 4—6 derartige Proben. Wird das Filtrat auch durch β -Naphthol rot, so ist das Ende der Reaktion erreicht, das angewendete β -Naphthol ist völlig verbraucht, und die richtige Zahl von Kubikzentimetern Diazolösung liegt zwischen den zwei zuletzt gemachten Ablesungen. Man kann 0,1 ccm Diazolösung noch deutlich wahrnehmen.

Der Verlust von etwa 20 ccm bei der Probeentnahme macht bei 2 Litern keinen bemerkbaren Fehler, auch kann man bei Rotfärbung der Diazolösung die zweite Hälfte der Filtratprobe sparen, kommt also mit noch kleineren Flüssigkeitsmengen aus. Bei einem Verbrauche von 100 ccm Diazolösung kann man bis etwa 99 ccm mit der Tupfprobe auskommen. Fast dann muß man Filtratproben entnehmen. In 2 Litern Flüssigkeit sind dann aber nur noch 0,0144 g β -Naphthol in 20 ccm Flüssigkeit, 0,000144 g β -Naphthol = 0,01 Proz. Analog entsprechen den Ablesungen 99,9 und 100,1 Abweichungen von nur 0,1 Proz. Da 0,1 ccm bequem abgelesen und an dem Grade der Rotfärbung unterschieden werden kann, geht die Genauigkeit bis etwa 0,05 Proz.

Was nun die Bestimmung des eines Hydroxyl- oder Amingruppenhaltigen Körpers anbelangt, so ist in allen Fällen zu empfehlen, 1 das Arbeiten in möglichst saurer Lösung und 2 das Aussalzen des Monoazofarbstoffs unmittelbar nach seiner Entstehung, um ihn der Einwirkung der Diazoverbindung zu entziehen. Im übrigen lassen sich bei der Azofarbstoffbildung noch folgende Abstufungen der Reaktionsbedingungen unterscheiden: 1 schwach Mineralsäure, 2 schwach essigsäure, 3 schwach essigsäure + wenig Natriumacetat (was einer annähernd neutralen Reaktion entspricht, da Natriumacetat für sich allein bekanntlich schwach alkalisch auf Lackmus reagiert), 4 neutrale Reaktion des Natriumbicarbonats, die auch bei Zugabe von Mineralsäuren ihre Konstanz bewahrt — das Vorhandensein genügender Mengen Bicarbonat vorausgesetzt, 5 schwach essigsäure + viel Acetat (= schwach alkalisch), 6 sodaalkalisch und ammoniakalisch, 7 atzalkalisch.

Mehr oder minder stark (mineral- oder essig-) sauer arbeitet man, wenn die Gefahr der Disazofarbstoffbildung vorliegt, schwach sauer soll die Reaktion bei den gewöhnlichen Ammen sein. Kuppeln dieselben etwas schwerer, oder handelt es sich um normale Monoxyverbindungen, so fügt man je nach Bedarf Natriumacetat hinzu oder

kuppelt in Bicarbonatlösung. Die Diazolösung aus p-Nitranilin ist außerordentlich reaktionsfähig gegenüber Alkalien und selbst gegenüber den Alkalicarbonaten, durch welche sie eine Umwandlung in das Isodiazotat erfährt.

Daraus ergibt sich die Notwendigkeit, bei allen Titrationen, bei denen p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid benutzt wird, sorgfältig soda- oder atzalkalische Reaktion zu vermeiden¹⁾. Ist daher zur Bereitung der zu untersuchenden Lösungen die Anwendung von Alkali erforderlich, so muß vor Beginn der Titration durch Zusatz von Essig- oder Mineralsäure das überschüssige Alkali fortgenommen werden. Das ist besonders auch bei solchen Titrationen, die in Gegenwart von Bicarbonat ausgeführt werden sollen, zu beachten. Denn da aus Atzalkali und Bicarbonat nur Soda erzeugt wird, so kann selbst durch noch so große Mengen Bicarbonat die Gefahr einer Isomerisierung nicht ausgeschlossen werden.

Die 20 oder 25 cm der alkalischen α/β -Naphthholösung werden demgemäß in einem starkwandigen Becherglase mit ca. $\frac{3}{4}$ l Wasser von etwa 20° verdünnt und alsdann mit Essig- oder Salzsäure ganz schwach angesäuert. Nun fugt man etwa 10 g Natriumacetat oder Bicarbonat hinzu und läßt von der Diazolösung so lange hinzutropfen, bis die Tüpfelprobe undeutlich wird, worauf man die Titration in der bereits angedeuteten Weise mit Hilfe von Filtrationsproben zu Ende führt.

Die quantitative Bestimmung der gewöhnlichen Naphthylaminmono- und -disulfosäuren, die man, wie bereits erwähnt, unter Zusatz von Acetat ausführt, bietet keine Schwierigkeiten, ebensowenig die Titration der Naphtholmono- und -disulfosäuren, bei denen entweder Acetat oder Bicarbonat als Neutralisationsmittel Verwendung finden kann. Gewisse Schwierigkeiten verursacht die 2,6,8-Naphtholdisulfosäure (G-Säure), die einerseits einen sehr schwer ausfällbaren Azofarbstoff mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid bildet, andererseits sogar dieser so energischen Diazokomponente gegenüber ziemlich langsam kuppelt. Diese Erscheinung ist bekanntlich auf die in 8-Stellung befindliche Sulfogruppe zurückzuführen, die den Eintritt der Azogruppe in die 1-Stellung erschwert, derart, daß die 2,8-Naphthylaminmono- und die 2,6,8-Naphthylamin-disulfosäure überhaupt keinen normalen Azofarbstoff mehr zu bilden vermögen. Diese Säuren sind daher, ebenso wie die 1,2,4-Naphthylamin-disulfosäure oder die 1,2,4,7-Naphthylamin-tetrasulfosäure, die gleichfalls kupplungsunfähig sind, zweckmäßig mittels Nitrits auf ihren Gehalt zu prüfen. Bei den technisch wichtigen Aminonaphtholsulfosäuren, z. B. 1,8,4-, läßt sich die Bildung von Disazofarbstoffen mit Sicherheit vermeiden, falls man bei mineral-saurer Reaktion titriert. Die 2,8,6-Aminonaphtholsulfosäure (γ) kuppelt jedoch unter diesen Umständen ziemlich langsam und ist, selbst wenn man

¹⁾ Siehe auch Bulow und Sproesser, B. 41, 1687 (1908).

die Lösung ein wenig erwärmt, zudem so schwer löslich, daß es sich empfiehlt, sie ebenso wie die 1836-Ammonaphtholdsulfosaure (H) in essigsaurer Lösung zu titrieren. Das Verhältnis zwischen Acetat und freier Essigsäure ist derart zu bemessen, daß einerseits eine Ausscheidung der freien Ammonaphtholdsulfosäuren nicht stattfindet, andererseits aber die Kupplung nicht zu sehr erschwert und doch die Disazofarbstoffbildung verhindert wird (Naheres s u). Bei der H-Säure darf man, entsprechend ihrer größeren Neigung zur Disazofarbstoffbildung und ihrer größeren Löslichkeit in Wasser, das Verhältnis von Essigsäure zu Acetat etwas mehr zugunsten der Essigsäure verschieben.

Bezüglich der Ausführung der Titration und ihrer Berechnung sei noch folgendes bemerkt. Man wende für jede Analyse im allgemeinen so viel Substanz an, daß jedesmal etwa 20 bis 25 ccm der Diazolösung verbraucht werden, also eine Burette von 50 ccm für zwei Titrationen ausreicht. Handelt es sich z. B. um die Titration der γ -Säure, und vermutet man einen Gehalt derselben an freier Säure, der zwischen 80 und 100 Proz. liegt, so verfährt etwa in folgender Weise. Für



berechnet sich das Molekulargewicht zu 239. Es entsprechen also 239 g γ -Säure (100 Proz.) einem Molekül Diazoverbindung = 1 l einer Diazolösung von normalem Gehalt oder 20 l $\frac{1}{20}$ -Diazolösung oder 0.239 g = 20 ccm $\frac{1}{20}$ -Diazolösung. Wäre die γ -Säure tatsächlich z. B. 25 Proz., so wären die 0.239 g = 17 ccm $\frac{1}{20}$ -Diazolösung. Man wägt, um eventuell Material für vier Titrationen zu haben, viermal ca. 0.3 g, also etwa 1.2 g, γ -Säure ab, löst dieselbe in Natriumlauge, stellt auf 100 ccm ein und pipettiert für jede Titration 25 ccm davon ab. Die Rechnung gestaltet sich dann folgendermaßen. Angenommen, es seien für die Titration 0.297 g γ -Säure verbraucht, dieselben erforderten 23.6 ccm einer $\frac{1}{20}$ -Diazolösung. Dann entsprechen 0.297 g γ -Säure $23.6/20 = 2.97$ g $\frac{1}{1}$ -Diazolösung oder umgekehrt $23.6/207 = 0.297$ g γ -Säure, also 1 l $\frac{1}{1}$ -Diazolösung =

$$\frac{0.297 \times 20.7 \times 1000}{23.6}$$

= 260.46 g γ -Säure. Der Titer der sonach bestimmten Säure wäre demgemäß **M = 260.46**.

Beispiele

1 Naphthionat (1,4-Naphthylaminsulfosaure) Angewandt 1.532 g Substanz, gelöst in 100 ccm Wasser. Zur Titration verbraucht je 25 ccm. Dieselben wurden mit etwa 25 ccm Natriumacetatlösung

(enthaltend 1 Molekul in $\frac{1}{2}$ l) und während der Titration nach Bedarf mit festem Kochsalz versetzt Verbraucht an $\frac{n}{20.5}$ -Diazolösung im Mittel 24.7 ccm Also $1.532/4$ g Naphthlonat = $24.7/20.5$ ccm $\frac{n}{1}$ -Diazolösung $1.1 \frac{n}{1}$ -Diazolösung = $1.532/4 \times 20.5/24.7 \cdot 1000$ oder $M = 317.8$

2 2,6-Naphtholsulfosaure (Schaffersalz) Angewandt 1.314 g Substanz gelöst in 100 ccm Wasser Zur Titration verbraucht je 25 ccm Dieselben wurden mit 5 g Bicarbonat und 50 ccm Kochsalzlösung versetzt Der Farbstoff nimmt anfanglich leicht eine gallertartige Beschaffenheit an, die aber durch die Anwesenheit von Kochsalz bald in eine feinkrystallinische Form übergeht Verbraucht an $\frac{n}{20.5}$ -Diazolösung im Mittel 23.45 ccm, also

$$\frac{1.314}{4} \text{ g Schaffersalz} = \frac{23.45}{20.5} \text{ ccm } \frac{n}{1}\text{-Diazolösung}$$

Daraus berechnet sich $1.1 \frac{n}{1}$ -Diazolösung

$$= \frac{1.314}{4} \times \frac{20.5}{23.45} \cdot 1000 \text{ g}$$

oder $M = 287.4$

3 2,6,8-Naphtholdisulfosaure (G-Salz) Abgewogen 1.794 g G-Salz Dasselbe wurde in 100 ccm Wasser gelöst Von dieser Lösung wurden für die Titration je 25 ccm verwendet Nach der Zugabe von 5 g Bicarbonat wurden zunächst 15 ccm Diazolösung zufließen gelassen und alsdann solche Mengen von festem Kochsalz zugesetzt, daß ein kleiner Teil desselben ungelöst blieb, während gleichzeitig der Farbstoff fast völlig ausgesalzen wurde, so daß beim Tupfeln ein breiter farbloser Rand entstand, der bei der weiteren Zugabe von Diazolösung eine sichere Erkennung der jeweils überschüssigen Komponenten gestattete Verbraucht wurden von der $\frac{n}{21.4}$ -Diazolösung im Mittel 22.7 ccm Daraus berechnet sich auf die oben angegebene Weise $M = 422.9$

F Verhalten der Phenole bei der Atherifikation Im allgemeinen lassen sich Phenoläther durch „saure Atherifikation“ nicht gewinnen, wodurch man meist phenolisches Hydroxyl von Carboxyl zu unterscheiden imstande ist Wenn aber durch Häufung von sauren Gruppen die OH-Gruppe stark negativ wird, kann sie auch durch Säuren atherifizierbar werden

So liefert Phloroglucin nach Will¹⁾ einen Dimethyläther, wenn man es mit Salzsäure und Alkohol behandelt ja bei energischer Durchführung dieser Methode kann man sogar teilweise Überführung in Trimethylphloroglucin erzwingen (Heizig und Kaseier²⁾ α - und

¹⁾ B 17, 2100 (1884), 21, 003 (1888) — Bamberger und Althausse, B 21, 1900 (1888)

²⁾ M 21, 875 (1900)

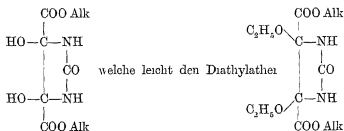
β -Anthrol¹⁾, sowie α - und β -Naphthol geben gleichfalls mit Salzsäure und Alkoholen Alkylather (Liebermann und Hagen²⁾), und mit Schwefelsäure als Katalysator kann man sowohl die Naphthole³⁾ als auch Dioxynaphthaline⁴⁾ und sogar das p-Biomphenol und das Phenol selbst atherifizieren⁵⁾. Die α -Verbindungen entstehen weniger leicht, als die β -Verbindungen, was sich aus sterischer Beeinflussung erklären läßt.

In der Terpenreihe findet sich auch oft dieses Verhalten, so beim Isoborneol, Linalool und Geraniol (Bertram und Walbaum⁶⁾).

Paraoxybenzaldehyd gibt nach Hans Meyer⁷⁾ mit Alkohol und Schwefelsäure kleine Mengen von Anisaldehyd.

Sehr interessant ist ferner die Bildung von Tetrabrommorinather bei der Bromierung von Morin in alkoholischer Lösung,⁸⁾ und analog ist wahrscheinlich die Bildung von Sparteosin beim Erhitzen von Fluorescein mit Alkohol und Brom unter Druck zu erklären.

Denartig reaktives Hydroxyl besitzt aber trotzdem keine „sauren“ Eigenschaften, ja es sind vereinzelte Fälle bekannt, wo sich sogar „alkoholisches“ Hydroxyl — allerdings in Verbindung mit lauter negativen Gruppen — durch alkoholische Salzsäure atherifizierbar erwies, z. B. in der von Geisenheimer und Anschütz⁹⁾ studierten Substanz:



hefert. Ganz allgemein lassen sich die aromatischen Carbinole auf dies Art leicht atherifizieren¹⁰⁾.

¹⁾ Dienel, B 38, 2861 (1905).

²⁾ B 15, 1427 (1882) — Ann 212, 49, 50 (1881).

³⁾ Henriques und Gattermann, Ann 244, 72 (1887) — Davis, Soc 77, 33 (1900).

⁴⁾ D R P 173730 (1900).

⁵⁾ Armstrong und Panisset, Soc 77, 44 (1900).

⁶⁾ J pr (2), 49, 9 (1894).

⁷⁾ M 24, 235 (1903).

⁸⁾ Benedikt und Hazura, M 5, 607 (1884) — Herzog, M 18, 700 (1897).

⁹⁾ Ann 306, 41, 54 (1899).

¹⁰⁾ Siehe S 24.

Die Ather des Coerixonols¹⁾ entstehen schon durch bloßes Aufkochen mit den Alkoholen. Sie sind sehr leicht zerlegbar und werden durch Kochen mit anderen Alkoholen leicht umgeestert.²⁾

Die allgemein übliche Atherifizierungsart für Phenole ist das Behandeln ihrer Metallverbindungen, namentlich der Silber-,³⁾ Natrium- und Kaliumphenolate mit Jod- oder Bromalkyl in alkoholischer oder wässrig-alkoholischer Lösung.⁴⁾ Diesem altbewährten Verfahren schließen sich einige neuere, außerordentlich wertvolle Methoden an.⁵⁾

Die Methylierung mittels Diazomethan hat v. Pechmann⁶⁾ eingeführt. Sie wird bei der Besprechung der Esterifikation von Carbonsäuren erörtert werden.

Anschließend hieran sei der Inhalt eines französischen Patentes von Baeyer & Co. wiedergegeben.⁷⁾

Das neue Alkylierungsverfahren besteht darin, daß Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe mit einer oder mehreren Hydroxylgruppen in Gegenwart alkalischer Mittel der Einwirkung von Nitrosoderivaten des Alkylharnstoffs ausgesetzt werden. Bei Körpern mit mehreren Phenolhydroxylgruppen lassen sich die mono-, di- und trialkylieren Ather gewinnen.

Beispielsweise lost man 15 Teile β -Naphthol in 100 Teilen Normalalkohol und versetzt langsam mit 7 Teilen Nitrosodiäthylharnstoff, wobei man für Kühlung Sorge trägt. Der Äthylather des β -Naphthols scheidet sich ab. Oder man lost 55 Teile Brenzcatechin in 2000 Teilen Äthylalkohol und alkyliert mittels 55 Teilen Nitrosomonomethylharnstoff, indem man bei 0° 20 Teile Atznatron, in wenig Wasser gelöst, unter Umrühren zuzießen läßt. Nach der Filtration destilliert man den Alkohol ab und reinigt das Guajacol durch fraktionierte Destillation unter vermindertem Drucke.

Um Morphin zu alkylieren, suspendiert man 15 Teile desselben in 100 Teilen Alkohol unter Zugabe von 2 Teilen Natriumhydroxyd in wenig Wasser und trägt bei 0° 6 Teile Nitrosomonomethylharnstoff ein. Nach beendeter Reaktion wird der Alkohol abdestilliert und das Koden nach Zusatz von Natrionlauge mittels Benzol extrahiert. Ähnlich wird die Alkylierung des Guajacols mittels Nitrosodimethylharnstoffs (Schmp. 96°), und die Darstellung des Triäthylathers des Pyrogallols vorgenommen.

¹⁾ Docker und v. Fellenberg, Ann. 356, 317, 318 (1907).

²⁾ Unter „Umestern“ verstehen Stritar und Fanto, M. 28, 383 Anm. (1907) eine Alkoholase, welche zur Verwandlung eines Esters in einen andern führt.

³⁾ Torrey und Hunter erhielten aus Triäthylphenolsilber mit Äthyl-(Methyl)jodid ohne Verdünnungsmittel einen alkoxylfreien amorphen Körper, in Alkohollosung verliert die Reaktion normal. B. 40 4335 (1907).

⁴⁾ Siehe auch S. 591.

⁵⁾ Weitere Atherifizierungsarten Krafft und Roos, D. R. P. 76574 (1894) und Mouren, Bull. (3), 19, 403 (1898).

⁶⁾ B. 28, 850 (1895), 31, 64 (1898), 31, 501 (1898) — Ch. Ztg. 22, 142 (1898).

⁷⁾ Fr. P. 374378 (1907).

In analoger Weise lassen sich auch Dioxynaphthalene, Anthrol, Naphthole alkylieren, auch wenn man statt Natrium-lauge Kalk, Ammoniak, Monomethylamin usw. anwendet.

Dimethylsulfat als Alkylierungsmittel auch bei Phenolen anzuwenden, haben Ullmann und Wenner¹⁾ gelehrt.

Die Alkylierung wird gewöhnlich durch kurzes Schütteln der alkalischen Phenollosung mit der berechneten Menge Dimethylsulfat nahezu quantitativ durchgeführt.

Manchmal empfiehlt sich die Verwendung wassereigalkoholischer²⁾ oder rein alkoholischer³⁾ Lösungen.

Mit möglichst wenig Wasser arbeitet C. Funk⁴⁾, in kochender Lösung J. Sulzer⁵⁾ und S. Cohen⁶⁾. Auch Kostanecki und Lampe haben möglichst stürmischen Reaktionsverlauf, unter Benutzung siedenden Dimethylsulfats und siedender alkalischer Substanzlösung sehr bewahrt gefunden⁷⁾.

An Stelle von Lösungen verwendet Graebe⁸⁾ auch oftmals mit Erfolg die trockenen Salze und kocht mit uberschüssigem Dimethylsulfat.

Ein Hindernis mechanischer Natur bei der Methylierung des Vanillins ist die Schwerlöslichkeit seines Natriumsalzes⁹⁾. Dieser Umstand kommt zwar nicht in Betracht, wenn man an Stelle des selben das Kaliumsalz verwendet, aber auch so kann durch die weitere Einwirkung des Kalis auf den Aldehyd oder auf ähnliche empfindliche Körper die Darstellung eines reinen Reaktionsproduktes in Frage gestellt werden. Decker und Koch¹⁰⁾ haben deshalb folgende Versuchsanordnung, die am Beispiel des Vanillins erläutert werden soll, angegeben.

Man löst 1 Mol Vanillin in 10 Proz. weniger als der theoretischen Menge Methylsulfat auf dem Wasserbade auf und trägt nun tropfenweise in die heiße Flüssigkeit eine Lösung der dem Methylsulfat entsprechenden Menge (1 Mol) Kalihydrat in dem doppelten Gewicht Wasser unter gutem Umschütteln ein. Die Reaktion ist sehr lebhaft, und es muß daher ein Rückflußkühler benutzt werden. Nachdem alles eingetragen ist, setzt man noch etwas Alkali bis zur bleibenden Reaktion hinzu und läßt abkühlen.

¹⁾ B 33, 2476 (1900) — D R P 122851 (1900) — Graebe und Aders, Ann 318, 305, 370 (1901) — B 38, 153 (1905) — Ann 349, 201 (1906) — Colombano, Gazz 37, II, 471 (1907) — Smith und Mitchell, Soc 98 814 (1908).

²⁾ Perkin und Hummel, Soc 85, 1466 (1905) — Widmer, Diss, Bern 1907, S 30.

³⁾ Kulka, Ch Ztg 27, 407 (1903) — Funk, Diss, Bern 1904, S 25 — B 37, 774 (1904).

⁴⁾ Funk, Diss, Bern 1904, S 26.

⁵⁾ Diss, Bern 1905, S 25, 29.

⁶⁾ Diss, Bern 1905, S 29, 30.

⁷⁾ B 35 1609 (1902), 41, 1331 (1908).

⁸⁾ Ann 840, 244 (1905).

⁹⁾ Perkin und Robinson, Soc 91, 1079 (1907).

¹⁰⁾ B 40, 4794 (1907).

Es haben sich zwei Schichten gebildet, die obere ist reiner Veratrylaldehyd. Man setzt nun Äther zu und schüttelt zwei- bis dreimal aus, dabei scheidet sich gewöhnlich festes Vanillinalkalum aus. Die ätherischen Auszüge hinterlassen reinen, farblosen Aldehyd, der nach dem Einimpfen kristallisiert. Die Ausbeute entspricht, auf Methylsulfat berechnet, 97 Proz. der Theorie. Die 5–10 Proz. unausgenutzten Vanillins können aus der alkalischen Flüssigkeit wiedergewonnen werden. Nimmt man mehr Methylsulfat und Alkali, so konnte man leicht diesen Rest von Vanillin umsetzen, dann ist aber eine Verunreinigung des empfindlichen Veratral mit Dimethylsulfat oder Veratrylalkohol nicht zu vermeiden.

Die geschilderte Anordnung hat vor den meistgeübten Vorschriften den Vorteil, daß man den Gang der Reaktion durch die Regulierung der Zugabe des Alkalis vollkommen in der Hand hat.

Die Beobachtung der Geschwindigkeit, mit der die alkalische Reaktion nach Zugabe eines Tropfens Lauge verschwindet, dient als Kontrolle für den Verlauf der Reaktion.

Über die Alkylierung der Oxyanthrachinone mit Dimethylsulfat siehe Graebe, Ann. **349**, 201 (1906).

Über die Alkylierung von Oxyazokörpern Colombano, Gazz. **37**, (II), 471 (1907).

Weiteres über die Anwendung dieses Alkylierungsmittels siehe S. 589 ff.

Den bereits angeführten Alkylierungsmethoden ist noch die speziell auch für alkoholisches Hydroxyl und für Oxydsamen verwertbare Methode von Purdie und Lander^{1) 2)} anzuhängen. Die zu alkylierende Substanz wird mit trockenem Silberoxyd und Jodalkyl mehrere Stunden lang, eventuell im Einschmelzrohr, erhitzt.

In manchen Fällen kann dabei auch Oxydation eintreten. So wird z. B. bei der Alkylierung von Benzoin ein Teil zu Benzaldehyd und Benzoesäure oxydiert und letztere dann esterifiziert.

Diese Methode ist auch besonders zur Alkylierung von Zuckerarten geeignet,^{2) 3)} sie dient übrigens auch zur Methylierung von Oximen.⁴⁾

Nach den Untersuchungen von Heitzig und Zeisel⁴⁾ vermögen alle 1,3-Dioxybenzole bei der Ätherifizierung mit Kali und Jod-

¹⁾ Purdie und Pitkenathly, Soc. **75**, 157 (1899) — Purdie und Irvine, Soc. **75**, 485 (1899), **79**, 975 (1901) — Mc Kenzie, Soc. **75**, 754 (1899) — Druce Lander, Proc. **16**, 6, 90 (1900) — Soc. **77**, 729 (1900), **79**, 690, (1901) **81**, 591 (1902), **83**, 414 (1903) — Liebermann und Lindenbaum, B. **35**, 2913 (1902) — Purdie und Young, Soc. **89**, 1194, 1878 (1908).

²⁾ Purdie und Irvine, Soc. **83**, 1021 (1903) — Irvine und Cameron, Soc. **85**, 1071 (1904) — Purdie und Mc Laren Paul, Soc. **85**, 1074 (1904) — Proc. **23**, 33 (1907).

³⁾ Irvine und Moodie, Proc. **23**, 303 (1907) — Soc. **93**, 95 (1908).

⁴⁾ A. W. Hofmann, B. **11**, 800 (1878) — Heitzig und Zeisel, M. **9**, 217 (1888), **9**, 882 (1888), **10**, 144, 435 (1889), **11**, 291, 311, 413 (1890), **14**, 376 (1893) — Mainguet, M. **9**, 1045 (1888), **10**, 459 (1889) — Spitzer,

alkyl Alkylgruppen an Kohlenstoff zu fixieren, falls keine anderen Gruppen hunderlich sind

In der Phloroglucinreihe werden hierbei ausschließlich bikundare und ganzlich sekundäre Verbindungen gewonnen ¹⁾ — Ein Einfluß der schon vorhandenen Methylgruppen macht sich dabei insofern geltend, als das symmetrische Trimethylphloroglucin ausschließlich das gleichfalls symmetrisch konstituierte Hexamethylphloroglucin, das Dimethylphloroglucin, in welchem die Methylgruppen an zwei verschiedenen C-Atomen haften, Tetra- und Hexamethylphloroglucin liefert, während das Monomethylphloroglucin analog dem Phloroglucin selbst, alle drei Ketoformen nebeneinander bildet

Bei der Alkylierung der echten Dialkylather entstehen die wahren Trialkylather, ²⁾ in den Monoalkylathern hingegen bleibt wohl die Alkyloxygruppe erhalten, die neu eintretenden Alkyle dagegen gehen an den Kohlenstoff ³⁾

Bei den Phloroglucin-carbonsäurederivaten ⁴⁾ zeigt sich die bei den Phloroglucin-homologen konstatierte Herabsetzung der Alkylierungsfähigkeit in noch weit höherem Maße, indem weder mittels Salzsäure und Alkohol, noch mittels Natrium und Jodalkyl eine Alkylierung derselben (auch nicht der Methylathersäuren) stattfindet

Dieselbe gelingt indessen leicht mittels Diazomethan

Auch bei der Acetylierung macht sich hier diese Abnahme der Reaktionsfähigkeit bemerkbar

Zur Theorie dieser Vorgänge siehe Herzog und Zeisel a a O und ferner Henrich, M 20, 540 (1899) — Kauflei, M 21, 1002 (1900)

Andererseits ist Hydroxyl, das sich zu einem Carbonylsauerstoff, wie er sich im Chalkon ⁵⁾ Xanthon, Flavon- oder Anthrachinon-keine befindet

M 11, 104, 287 (1890) — Kraus, M 12, 191, 368 (1891) — Ulrich, M 13, 245 (1892) — Ciamician und Silber, Gazz 22, (2), 56 (1892) — Hostmann, Inaug Diss, Rostock 1895, S 30 — Pollak, M 18, 745 (1897) — Reisch, M 20, 488 (1899) — Henrich, M 20, 540 (1899) — Biezina, M 22, 346, 590 (1901) — Hirschel, M 23, 181 (1902)

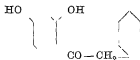
¹⁾ Soweit Methyl- und Äthylgruppen in Frage kommen Über die Einwirkung höherer homologer Alkyle Kauflei, M 21, 993 (1900)

²⁾ Will und Albrecht, B 17, 2107 (1884) — Will, B 21, 603 (1888) — Herzog und Theuer, M 21, 852 (1900)

³⁾ Pollak, M 18, 745 (1897) — Weidel, M 19, 223 (1898) — Weidel und Wenzel, M 19, 236, 249 (1898) — Reisch, M 20, 488 (1899) — Herzog und Häuser, M 21, 866 (1900) — Herzog und Kaserer, M 21, 875 (1900)

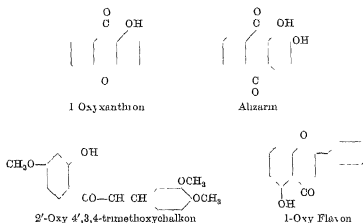
⁴⁾ Herzog und Wenzel, B 32, 3541 (1899) — M 22, 215 (1901), 23, 81 (1902)

⁵⁾ Auch das orthoständige Hydroxyl im 2,4-Dioxydesoxybenzol



ist nicht alkylierbar Rosicki, Diss Bern 1900, S 30

Meyer, Analyse 2 Aufl



in Orthostellung befindet, nach den Erfahrungen von Herzig¹⁾, Graebe²⁾, Schunk und Maichlewski³⁾, Konstanecki⁴⁾ und Perkin⁵⁾ zwar durch Acylierung, nicht oder nur schwer⁶⁾ (und zumeist nur mittels Dimethylsulfats) aber durch direkte Alkylierung nachweisbar.

Die Phenolather sind im Gegensatz zu den Saureestern meist sehr schwer und zwar nur durch Säuren bei höherer Temperatur⁷⁾ (Jodwasserstoffsäure bei 127°, Salzsäure bei 150°, kochende Schwefelsäure) oder durch wasserfreies Aluminiumchlorid⁸⁾ oder Phosphor-pentachlorid verseifbar, während sie von Alkalien noch viel schwerer angegriffen werden.

Es gibt indessen auch Ausnahmen von dieser Regel.

So zerfällt Methylpikrat schon beim Kochen mit starker Kalilauge in Methylalkohol und Kalumpikrat (Cahours⁹⁾, Salkowsky¹⁰⁾,

¹⁾ M 5, 72 (1884), 9, 541 (1888), 12, 163 (1891)

²⁾ B 88, 152 (1905)

³⁾ Soc 65, 185 (1894) — Siehe auch Manchester Memoirs 1879

⁴⁾ M 12, 318 (1891) — Dreher und Konstanecki, B 26, 71, 2001 (1893) — Dreher, Diss Bern 1893, S 32 — Tambor, B 41, 789 (1908)

⁵⁾ Soc 67, 995 (1895), 69, 801 (1896), 71, 812 (1897)

⁶⁾ Siehe auch Bock, M 23, 1008 (1902) — Graebe und Thode, Ann 849, 201 (1906) — Perkin, Soc 91, 2067 (1907) — Liebermann und Jelline, B 21, 1104 (1888) — Konstanecki und Webel, B 84, 1455 (1901) — Czajkowski, Konstanecki und Tambor, B 88, 1988 (1900) — D R P 139 424 (1902) — D R P 155 633 (1904)

⁷⁾ Relativ leicht erfolgt die Entalkylierung durch Kochen mit einem Gemisch von 48proz Bromwasserstoffsäure und Eisessig Störmer, B 41, 322 (1908)

⁸⁾ Auwers, B 86, 3893 (1903) — Osterle, Arch 248, 441 (1905) — Auwers und Rietz, B 40, 3515 (1907) — Auf diese Art kann man sogar alkylierte aromatische Oxyaldehyde verseifen, ohne daß die Aldehydgruppe an gegriffen wird D R P 193 958 (1908)

⁹⁾ Ann 69, 237 (1849)

¹⁰⁾ Ann 174, 250 (1874)

die Dimtro- und Trimtioderivate des Phenyl- und p-Kresylbenzylather werden durch alkoholisches Kali verseift,¹⁾ Alizarin- α Methylather durch kochendes Barytwasser⁴⁾

Nitroopiansaure verliert beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge das der Carboxylgruppe benachbarte Methyl,⁵⁾ und analog wird Methylanthrol durch alkoholisches Kali zersetzt (Liebeimann und Hagen⁴⁾) — Über Cumainsaureester siehe B 22, 1710 (1889) — Verseifung von Athern durch quaternare Basen Decker und Dunart, Ann 358, 293 (1908) — Beim 15stündigen Erhitzen mit der doppelten Menge Kali und der vierfachen Menge Alkohol auf 180 bis 200° werden übrigens selbst Veatrol²⁾, Ansol, Anethol und Phenetol entalkyliert⁶⁾

Über leicht verseifbare, stark negativ substituierte Phenylbenzylather siehe noch Auwers und Rietz, Ann 356, 152 (1907) und Auwers, Ann 357, 85 (1907)

Außerordentlich leicht verseifbar sind meist die Enolather So wird der Oxycholestenonather schon durch Erwärmen mit Essigsäure verseift,⁷⁾ der Vinylathylather und seine Derivate werden ebenfalls sehr leicht durch verdünnte Säuren gespalten⁸⁾ Das Phenylthoxytriazol ist indessen sehr resistent⁹⁾

Über das Verhalten von Alkylathern der Oxymethylenverbindungen siehe auch noch Rich Gartner, Diss, Kiel 1906 und Knoil, B 36, 3077 (1903), 39 1410 (1906)

C Benzylierung der Phenole Um Phenole zu benzylieren, elutzt man dieselben in alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Natriumalkoholat und Benzylchlorid mehrere Stunden unter Rückflußkühlung auf dem Wasserbade und filtriert dann noch heiß vom ausgeschiedenen Kochsalz¹⁰⁾ oder gießt in Wasser und krystallisiert um

Die Silberphenolate reagieren besser als mit Benzylchlorid mit dem auch sonst¹¹⁾ zu Benzylierungen empfohlenen Benzyljodid¹²⁾

¹⁾ Kumpf, Ann 224, 96 (1884) — Frische, Ann 224, 137 (1884)

²⁾ Perkin, Soc 91, 2009 (1907)

³⁾ Liebermann und Kleemann, B 19, 2277 (1886)

⁴⁾ B 15, 1427 (1884)

⁵⁾ Bouveault, Bull (3) 19, 75 (1898)

⁶⁾ Stormer und Kahlert, B 34, 1812 (1901) — Kahlert, Diss, Rostock 1902, S 74 — Stormer und Kippe, B 36, 3995 (1903) — Siehe auch S 426

⁷⁾ Windaus, B 30, 2253 (1905)

⁸⁾ Wislicenus, Ann 192, 106 (1878) — Faworsky, J pt (2), 37, 532 (1888), 44, 215 (1891) — Eltekow, B 10, 706 (1877) — Denaro, Gazz 14, 117 (1884) — Zimmermann, Diss, Jena 1907, S 18

⁹⁾ Dimroth, Ann 336, 79 (1904)

¹⁰⁾ Haller und Guvot, C r 116, 43 (1893)

¹¹⁾ M u J 2, S 126 — Wedekind, B 36, 379, 1 Ann (1903)

¹²⁾ V Meyer, B 10, 311 (1877) — Kumpf, Ann 224, 126 (1884) — Auwers und Walker, B 31, 3040 (1898)

Das Silbersalz wird mit einer benzolischen Lösung der äquivalenten Menge Benzyljodid auf dem Wasserbade unter Rückfluß so lange gekocht, bis die stechenden Dämpfe des Jodids verschwunden sind. Man filtriert, dampft zum Trockne und kristallisiert (etwa aus Ligroin) um. — Auch mit Nitrobenzylchlorid kann man benzylieren.

Darstellung von Benzyljodid

Reines Benzylchlorid wird mit etwas mehr als der berechneten Menge Jodkalium und reinem Alkohol 20–30 Minuten lang am Rückflußkuhle gekocht, unter häufigem tüchtigem Umschütteln, das ein Zusammenballen des gepulverten Jodkaliums verhindert. Nach dem Erkalten gießt man in kaltes Wasser und trennt im Scheidetrichter das als dickflüssiges Öl abgeschiedene rohe Benzyljodid ab. Man bringt in einer Kältemischung zum Erstarren, saugt ab und kristallisiert nochmals aus Alkohol um. Weiße Nadeln, Smp 24°

H In verdünnter Kali-(Natron-)Lauge pflegen im allgemeinen Substanzen mit phenolischem Hydroxyl löslich zu sein, doch sind auch von dieser Regel Ausnahmen bekannt geworden ¹⁾. So ist das orthohydroxylierte Hexamethylaminotriphenylmethan in wässriger Lauge selbst in der Hitze ganz unlöslich ²⁾ und ebenso verhält sich das Naphthyloldinaphthoxanthin ³⁾ und der 2-Athoxybenzylaceto-phenonmonoäthylather ⁴⁾ sowie die Hydrazone aromatischer α -Oxyketone ⁵⁾.

Auwers ⁶⁾ hat eine große Anzahl deraartiger Phenole aufgefunden, die er nach dem Vorschlage Jacobsons als „Kryptophenole“ bezeichnet, doch soll der Ausdruck eigentlich Substanzen mit maskierten Phenoleigenschaften überhaupt (z. B. Indifferenz gegen Ammoniak) bedeuten. Es gibt auch keine scharfe Grenze zwischen Kryptophenolen und echten Phenolen. So sind viele Kryptophenole kalilöslich, wie Salicylsäureester, Orthooxyacetophenon usw.

Über die Acidität der Phenole siehe noch Pellizzari, Gazz. 14, 262 (1884). — Raikow, Ch. Ztg. 27, 781, 1125 (1903). — Hantzsch, B. 40, 3801 (1907). — Hans Meyer, M. 28, 1381 (1907).

Hesse ⁷⁾ hat ein auf der Unlöslichkeit der Phenolate in Äther

¹⁾ Siehe auch S. 832.

²⁾ Haller und Guyot, Bull. (3), 25, 752 (1901).

³⁾ Fosse, Bull. (3), 27, 534 (1902). — Cr. 132, 789 (1901), 137, 858, (1903), 133, 2820 (1904), 140, 1538 (1905).

⁴⁾ Siehe ferner Kostanecki und Salis, B. 32, 1031 (1899). — Michael, Am. 5, 92 (1883). — Dreher und Kostanecki, B. 26, 71 (1892). — Kostanecki, B. 27, 1089 (1894). — Cornelson und Kostanecki, B. 29, 242 (1896). — Anselmino, B. 35, 4099 (1902). — Bull. (3), 29, 1 (1903). — Scholz und Huber, B. 37, 396 (1904). — Rogow, B. 33, 3535 (1900). — J. pr. (2), 72, 915 (1905).

⁵⁾ Torrey und Kipper, Am. Soc. 29, 77 (1907), 30, 836 (1908).

⁶⁾ B. 39, 3167 (1906).

⁷⁾ Ch. Ztschr. 2, 434 (1903). — B. 36, 1466 (1903).

betühendes Verfahren zur quantitativen Bestimmung derselben (und der Oxysaureester) angegeben

Dieses Verfahren besteht darin, daß man die zu analysierende Substanz, z. B. ein atherisches Öl, in 3 Teilen wasserfreien Äthers löst und normales alkoholisches Kali hinzufügt. Bei Abwesenheit von Phenolen entsteht dann kein Niederschlag, wenn aber das betreffende Öl Phenole oder Salcylsaureester enthält, so fallen die Kaliumsalze der Phenole meist in schönen Krystallen, manchmal allerdings auch ölig, aus. Man sammelt die Abscheidung und wäscht sie mit absolutem Äther. Zur Phenolbestimmung genügt es dann, sie durch eine Säure, am besten Kohlensäure, zu zerlegen, oder das Alkali zu titrieren. In letzterem Falle empfiehlt es sich, keinen allzu großen Überschuß an Kali zu verwenden. Diese elegante Methode wird in vielen Fällen mit Vorteil verwendbar sein.¹⁾

Vielfach wird die Ansicht ausgesprochen²⁾, daß die Phenole im Gegensatz zu den Carbonsäuren aus ihren alkalischen Lösungen durch Einleiten von Kohlendioxyd ausgefällt werden können. Dieses Moment kann aber durchaus nicht als unterscheidendes Merkmal der beiden Körperklassen dienen, denn bei genügend langem Einleiten des Gases werden sehr viele Säuren gleichfalls in freier Form oder als saure Salze niedergeschlagen, wird doch selbst Natriumchlorid hierbei partiell unter Salzsäureentwicklung zersetzt.³⁾ „Von theoretischen Gesichtspunkten aus muß die Ausfällbarkeit auch ganz stark saurer Verbindungen durch Kohlensäure unter gewissen Bedingungen nicht nur zugegeben, sondern direkt gefordert werden.“⁴⁾ — Von den beiden stereoisomeren Anisylzimsäuren wird die α -Säure durch Kohlensäure sofort aus der wässrigen Lösung ihres Natriumsalzes ausgeschieden. Die β -Säure fällt als solche nicht aus.⁵⁾

I Kryoskopisches Verhalten der Phenole⁶⁾ Auwers hat für das kryoskopische Verhalten der Phenole in Naphthalinlösung folgende Sätze aufgestellt:

Orthosubstituierte Phenole verhalten sich kryoskopisch normal, parasubstituierte zeigen starke Assoziation bei zunehmender Konzentration der Lösungen, Metaderivate stehen in der Mitte, nähern sich jedoch meist den Paraderivaten. Beliebige Substituenten in Orthostellung üben einen „normalisierenden“, dieselben in Parastellung einen „anormalisierenden“ Einfluß aus, während Metasubstituenten schwächer anormalisierend wirken.

¹⁾ Rouse Bertrand Fils I, 9, 72 (1904) — Siehe indes S. 41.

²⁾ Z. B. Mohr, Vhdl. Ges. Nat. f. 1907, S. 97 — Schrotter und Flooh, M. 28, 1090 (1907).

³⁾ Müller, B. 3, 40 (1870) — Schulz, Pflüg. Arch. 27, 454 (1882) — D. R. P. 74937 (1893).

⁴⁾ Herzog und Pollak, M. 25, 880 (1904) — Siehe hierzu auch Fr. Mohr, Ann. 185, 286 (1877) — Hans Meyer, M. 28, 1381 (1907).

⁵⁾ Stoormer und Friderici, B. 41, 337 (1908).

⁶⁾ Auwers, Z. phys. 18, 595 (1895).

Die Wirkung der Orthosubstituenten ist *ceteris paribus* starker als die der Meta- und Parasubstituenten. Diejenigen Substituenten, die in Parastellung stark anormalisierend wirken, besitzen in Orthostellung ebenfalls einen starken normalisierenden Einfluß, und Analoges gilt für die schwach wirkenden Substituenten. Die angeführten Regeln geben einen Anhaltspunkt dafür, welcher Einfluß bei der Konkurrenz verschiedener Substituenten in mehrfach substituierten Phenolen siegreich bleibt.

Die Reihenfolge der Substituenten, nach abnehmender Stärke geordnet, ist folgende:

Aldehydgruppe,
Carboxalkyl,
Nitrogruppe,
Halogene,
Alkyle

Weiteres über das kryoskopische Verhalten der Phenole: Auwers, B 28, 2878 (1895) — Z phys 30, 300 (1899) — Orton, Z phys 21, 341 (1896)

K Über die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Phenole siehe Baeyer und Kochendorfer, B 22, 2189 (1889) — E Fischer, und Passmore, B 22, 2735 (1889) — Seyewetz, C 1 113, 204 (1892) — Z anal 31, 329 (1892)

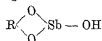
7 Reaktionen der zweiwertigen Phenole ¹⁾

A Reaktionen der Orthoverbindungen (Reihe des Brenzcatechins).

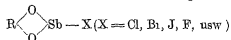
a) Eisenchloridreaktion siehe S 463

b) Verhalten gegen Antimonsalze²⁾ (Causse)

Brenzcatechin und andere Polyphenole, welche die Hydroxylgruppen in Orthostellung enthalten, vermögen zwei typische Wasserstoffatome gegen zwei Valenzen des dreiwertigen Antimons auszutauschen. Die Verbindung



spielt die Rolle einer Base, und ihre Verbindungen



sind denen des Antimonyls $\text{O}=\text{Sb}-\text{X}$ analog. Phenole, die der Metareihe angehören, liefern höchstens in konzentrierter Lösung mit Antimontetrachlorid flockige, leicht zersetzliche Verbindungen und rea-

¹⁾ Verhalten gegen Ammoniummolybdat: Stahl, B 25, 1600 (1892)

²⁾ Ann Chim Phys (7), 14, 526 (1893) — Bull (8), 7, 245 (1892)

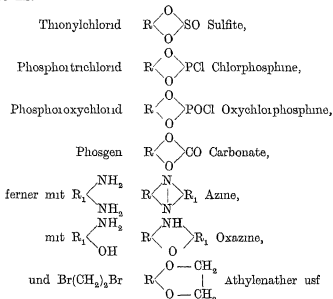
gieren mit Antimonfluorid gar nicht. Derivate der p-Reihe geben überhaupt keine Fällungen.

Die Darstellung der Fluoride gelingt leicht durch Mischen der wässrigen Lösung des Phenols mit einer wässrigen Fluorantimonlösung — Ähnliche Fällungen gibt Bleizucker ¹⁾

c) Heteroringbildungen

Die Phenole der Orthosreihe bilden mit den anorganischen Säurechloriden, ferner mit o-Diaminen, o-Aminophenolen usw. cyclische Ester.

So mit



Ebenso verhalten sich die orthohydroxylierten Pyridinderivate ²⁾

d) Unter den Orthohydroxyderivaten, welche ausschließlich Hydroxylgruppen enthalten, sind nur diejenigen gute, d. h. technisch brauchbare Beizenfarbstoffe, ³⁾ bei denen sich die Hydroxylgruppen in der Orthostellung zu einer Carbonylgruppe befinden (Regel von Liebermann und Kostanecký ⁴⁾). Als Beizen dienen hierbei Eisenoxyd und Tonerde ⁴⁾

¹⁾ Degener, J. pr. (2), 20, 320 (1879)

²⁾ Rie, B. 19, 2206 (1886)

³⁾ Zur Theorie der Beizenfarbstoffe. Werner, Ch. Ztg. 32, 302 (1908) — B. 41, 1002 (1908) — Liebermann, B. 41, 1430 (1908)

⁴⁾ Liebermann, B. 34, 1563 (1901), 35, 1491 (1902) — V Intern. Kongreß f. ang. Ch., Sekt. IV R, Bd. 2, 881 (1903)

⁵⁾ Ann. 240, 245 (1887) — B. 18, 2145 (1885) — Buntrock, Rev. gén. mat. color. 5, 99 (1901) — B. 34, 2344 (1901) — Liebermann, B. 26, 1574

An Stelle der einen Hydroxylgruppe kann auch Carboxyl treten (Munjistin), oder die Nitroso- und Isonitrosogruppe¹⁾ oder überhaupt gewisse chromophore Gruppen (ev auch in Parastellung²⁾)

Diese ursprünglich an Oxyanthrachinonen exemplifizierte Regel, welche auch für Konstitutionsbestimmungen in anderen Körperklassen (Oxychinone³⁾, Oxychinoline⁴⁾, Orthochinonoxime, Orthodioxyphebole verwendet wurde, hat wesentlich an Bedeutung verloren, seitdem v Georgievics gezeigt hat,⁵⁾ daß auch die in 2,3, 1,4 und 1,3 hydroxylierten Dioxyanthrachinone ein deutlich ausgesprochenes Beizenfarbevermögen besitzen

Unter Umständen kann übrigens sogar der Eintritt weiterer Hydroxylgruppen wieder auslöschend auf das Farbevermögen wirken (1,4,5,8-Tetraoxyanthrachinon⁶⁾)

Georgievics gibt hierfür,⁷⁾ im Anschluß an Betrachtungen von Hantzsch⁸⁾, eine sehr ansprechende Erklärung, welche auf der Annahme einer chinoiden Formel für die beizenfärbenden Oxyanthrachinone basiert

B Reaktionen der Metaverbindungen (Resorcinreihe).

a) Eisenchloridreaktionen siehe S 463f

b) Fluoresceinreaktion⁹⁾ Metadioxyphebole werden durch Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid in Phthalene übergeführt, welche in alkalischer Lösung intensiv (grün) fluorescieren. Das Eintreten der Fluoresceinreaktion wird indes durch Substitution in der Meta-Stellung zu den beiden Hydroxylen verhindert¹⁰⁾

Wie die Metadioxyphebole reagieren auch die $\sigma\alpha'$ -hydroxylierten Pyridinderivate¹¹⁾

c) Phenole der Metareihe werden schon durch Kochen im offenen Gefaße mit Lösungen von Alkalibicarbonaten in Oxy-

(1893), **34**, 1026, 1031, 1562, 2299 (1901), **35**, 1490, 1778, 2301 (1902), **36**, 2913 (1903), **37**, 1171 (1904) — Buntrock und v Georgievics, Z f Farb u Text **1**, 351 (1902) — Mohlau u Steimmig, Z f Farb u Text **3**, 358 (1904) — Sachs u Thonet, B **37**, 3327 (1904) — Prudhomme, Z f Farb u Text **4**, 49 (1905) — Sachs und Craven, B **38**, 3685 (1905) — Zaar, Diss, Berlin 1907

¹⁾ Kostanecki, B **20**, 3146 (1887) — Tschugaeff, J pr (2), **76**, 92 (1907)

²⁾ Mohlau und Steimmig, a a O

³⁾ Kostanecki, B **22**, 1351 (1889)

⁴⁾ Nolting und Trautmann, B **23**, 3660 (1890)

⁵⁾ Z f Farb u Text **1**, 523 (1902)

⁶⁾ v Georgievics, Z f Farb u Text **4**, 187 (1905) — Siehe übrigens Mohlau, Ch Ztg **31**, 940 (1907)

⁷⁾ Lotos, 1907, S 97

⁸⁾ B **39**, 3072 (1906)

⁹⁾ Baeyer, Ann **188**, 1 (1876)

¹⁰⁾ Knecht, B **15**, 298, 1070 (1882) — Ann **215**, 83 (1882)

¹¹⁾ Ruhemann, B **26**, 1559 (1893)

carbonsäuren verwandelt,¹⁾ eine Reaktion, die in den anderen Reihen nur unter Druck, resp über 130⁰²⁾ erfolgt

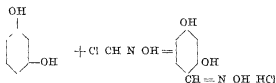
d) Verhalten bei der Alkylierung

Beim Ätherifizieren der Metadioxybenzole entstehen nach Herzig und Zeisel neben den wahren Äthern zum Teile auch C-alkylierte Verbindungen, die sich von einer Mono- oder Diketoform ableiten lassen (Siehe S 480f²⁾)

Die m-Dioxybenzole geben indessen mit Hydroxylamin keine Oxime³⁾

e) Reaktion von Scholl und Beitsch⁴⁾

Phenole, welche metastandige Hydroxyle und eine freie Para-stelle haben, werden von Monochlorformaldoxim schon bei 0° und darunter in der Weise angegriffen, daß die Chlorhydrate von Aldoximen entstehen



Suspendiert man Knallquecksilber in einer absolut ätherischen Lösung des betreffenden Phenols und leitet unter Kühlung Chlorwasserstoff ein, so verschwindet das Knallquecksilber allmählich und an seiner Stelle scheidet sich das salzsaure Salz des Adoxims in Krystallen aus. Durch Einwirkung von heißer verdünnter Schwefelsäure können daraus leicht die Aldehyde gewonnen werden.

Synthese von Phenolaldrimen aus mehrwertigen Phenolen mit m-Hydroxylen, Blausäure und Chlorwasserstoff in ätherischer Lösung Gattermann und Kobner, B 32, 278 (1899)

f) Einwirkung von salpetriger Säure⁵⁾

In zweiwertigen m-Phenolen können nur dann zwei Isomtiisogruppen entstehen, wenn außer der Parastellung zu dem einen Hydroxylrest auch die Stelle zwischen den beiden OH-Gruppen unbesetzt ist, während, wenn die Parastelle und die Stelle zwischen den

¹⁾ Kostanecki, B 18, 3203 (1885)

²⁾ In Glycerinlösung Brunner, Ann 351, 313 (1907)

³⁾ Baeyer, B 19, 103 (1886)

⁴⁾ B 24, 1442 (1901)

⁵⁾ Fitz, B 8, 631 (1875) — Aronheim, B 12, 30 (1879) — Kraemer, B 17, 1875 (1884) — H. Goldschmidt, B 17, 1883 (1884) — Stenhouse und Groves, Ann 188, 358 (1887), 208, 294 (1880) — Kostanecki, B 19, 2322 (1886), 20, 3133 (1887) — Goldschmidt und Strauß, B 20, 1608 (1887) — Nietzki und Maekler, B 23, 723 (1890) — Kraus, M 12, 373 (1891) — Kehrman und Hertz, B 29, 1415 (1896) — Heinrich, M 18, 142 (1897) — B 29, 989 (1896), B 32, 3419 (1899) — M 22, 232 (1901) — Kietzbl, M 19, 536 (1898) — Hantzsch und Farmer, B 32, 3108 (1899) — Pollak, M 22, 998, 1002 (1901)

Hydroxylen besetzt ist, nur ein Mononitrosoderivat entstehen kann (Kostanecki)

g) Chrysoidingesetz ¹⁾

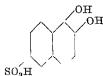
Bei der Einwirkung von Diazokörpern auf Dioxybenzole reagieren nur die Derivate der Metareihe unter Bildung von Azokörpern (Grießsche Regel)

Man läßt zur Ausführung dieser Reaktion eine gekühlte Diazobenzolchloridlösung langsam in die alkalische Lösung des betreffenden Phenols einfließen. Nach emigem Stehen wird durch Kochsalzzusatz oder Ansäuern die Ausscheidung des Farbstoffes bewirkt.

Das Chrysoidingesetz hat für die Naphthalinreihe keine Gültigkeit, indem sowohl das β -Naphthohydrochinon ²⁾



als auch dessen Sulfosaure



mit Diazoverbindungen Azofarbstoffe geben ³⁾

Übrigens haben Witt und Mayer sowie Witt und Johnson gezeigt, daß unter besonderen Umständen auch Brenzcatechin ⁴⁾ und Hydrochinon ⁵⁾ (Monobenzoat) Azofarbstoffe geben

C Reaktionen der Parareihe (Reihe des Hydrochinons)

a) Eisenchloridreaktion siehe S. 464

b) Ueberführung in Chinone

Die p-Dioxybenzole gehen leicht durch Oxydationsmittel (Eisenchlorid, Mangansuperoxyd, Chromsaure usw.) in die zugehörigen Chinone über, an denen Reaktionen sie erkannt werden.

Ebenso verhalten sich para-hydroxylierte Pyridinderivate ⁶⁾

Als Zwischenprodukte entstehen (z. B. bei der Oxydation durch

¹⁾ Siehe auch unter den Reaktionen der Metadiamine, S. 807

²⁾ Witt, D. R. P. 49872 (1889), D. R. P. 49979 (1889)

³⁾ Über die Regeln, nach denen hier der Kuppelungsprozeß verläuft, siehe v. Georgievics, Farbenchemie, 3. Aufl., 1907, S. 53

⁴⁾ B. 26, 1672 (1893) — Siehe Orton und Everatt, Soc. 98, 1010 (1908)

⁵⁾ B. 26, 1908 (1893)

⁶⁾ Kudeinatsch, M. 18, 624 (1897) — Es ist übrigens nicht ausgeschlossen, daß in diesem Falle ein Orthochinon vorliegt

Elektrolyse¹⁾ oder mittels Jodsaure²⁾ die schon farbigen (grünlich) metallisch glänzenden Chinhydrone

c) Mit Hydroxylamin geben die Hydrochinone die Dioxime der zugehörigen Chinone³⁾

d) Bei der Alkylierung entstehen nur echte Äther

8 Reaktionen der dreiwertigen Phenole

A. Verhalten der vicinalen Verbindungen (Pyrogallolreihe).

a) Eisenchloridreaktion siehe S 463

b) Mit Bleiacetat entstehen schwerlösliche krystallinische Fällungen

c) In wässriger oder alkoholischer Lösung werden die vicinalen Trioxylbenzole durch eine Spur Jod purpurrot gefärbt

d) Von alkalischen Lösungen wird Sauerstoff äußerst energisch absorbiert⁴⁾

e) Verhalten beim Alkylieren⁵⁾

Mit Bromalkyl und Kalı erhält man ein Gemisch von wahren und Pseudoathern, daneben scheint auch partielle Reduktion zu alkylierten Benzocatechinathern stattzufinden

B. Verhalten der asymmetrischen Verbindungen (Oxyhydrochinone).

a) Eisenchloridreaktion siehe S 463

b) Verhalten bei der Alkylierung⁶⁾

Bei der Ätherifizierung mit Kalilauge und Brom-(Jod-)Alkyl verhält sich das Oxyhydrochinon im Gegensatze zum Benzocatechin und Hydrochinon, die nach Heitzig und Zeisel nur echte Äther liefern, und zum Phloroglucin, bei dem nur Pseudoather nachgewiesen werden konnten, wie Resorcin, symmetrisches Orcin, Dnesorcin und Pyrogallol, indem es sowohl echte als auch Pseudoather liefert

Über eine bequeme Darstellungsmethode für Oxyhydrochinone Thiele, Ann 311, 341 (1899)

Oxyhydrochinon zeigt mit Aldehyden (Benzaldehyd, Acetaldehyd und Oxalaldehyden) die Fluoronreaktion,⁷⁾ siehe S 492

¹⁾ Liebmann, Z El 2, 407 (1896)

²⁾ Causse, Ann Chim Phys (7), 14, 526 (1898)

³⁾ Nietzki und Benckiser, B 19, 305 (1886) — Nietzki und Kehrman, B 20, 613 (1887) — E v Meyer, J pr (2), 29, 494 (1889) — Jeautorenaud, B 22 1283 (1889)

⁴⁾ Weyl und Zeitler, Ann 205, 265 (1880) — Weyl und Goth, B 14, 2659 (1881)

⁵⁾ A W Hoffmann, B 11, 800 (1878) — Herzig und Zeisel, M 10, 150 (1889) — Hirschel, M 23, 181 (1902)

⁶⁾ Herzig und Zeisel, M 10, 149 (1889) — Brezina, M 22, 346, 590 (1901)

⁷⁾ Liebermann und Lindenbaum, B 37, 1171, 2728 (1904)

C Verhalten der symmetrischen Verbindungen (Phloroglucinreihe).

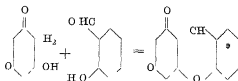
a) Eisenchloridreaktion siehe S 464

b) Fichtenspanreaktion Alle Homologen des Phloroglucins, sowie das Phloroglucin selbst, färben in wässriger Lösung einen mit konzentrierter Salzsäure befeuchteten Fichtenspan rot- bis blauviolett, solange noch am Benzolkerne ein nicht substituiertes Wasserstoffatom vorhanden ist ¹⁾

c) Verhalten beim Alkylieren siehe S 481

d) Fluorionbildung ²⁾

Während sich das Phloroglucin mit o Aminobenzaldehyd in der Ketoform, ³⁾ mit Vanillin in der Enolform ⁴⁾ kondensiert, reagiert nach Weidel und Wenzel ein Molekul Phloroglucin mit einem Molekul Salicylaldehyd nach der Gleichung



gleichzeitig in der Hydroxyl- und in der Ketoform unter Bildung des farbigen Fluorons

Weit besser als das Phloroglucin reagiert das Methyl- und das Dimethylphloroglucin und die Methylphloroglucin-carbonsäure, während das Trimethylphloroglucin sich nicht kondensieren läßt

Noch geeigneter für die Fluorionreaktion ist nach Sachs und Appenzeller ⁵⁾ der Tetramethyldiammobenzaldehyd

e) Einwirkung von salpetriger Säure ⁶⁾

Dabei entstehen Oxime von Ortho- und Parachinonen, es scheint jedoch auch gelegentlich die Bildung wahrer Nitrosokörper stattzufinden, wenigstens reagiert das Nitrosoderivat des Methylphloroglucin dimethylathers beim Alkylieren in der Nitrosoform ⁷⁾

¹⁾ Weidel und Wenzel, M 19, 295 (1898) — Weißweiler, M 21, 48 (1900)

²⁾ Weidel und Wenzel, M 21, 82 (1900) — Schreier und Wenzel M 25, 311 (1904) — Liebschutz und Wenzel, M 25, 319 (1904) — Liebermann und Lindenbaum B 37, 2730 (1904)

³⁾ Eliasberg und Friedländer, B 25, 1758 (1892)

⁴⁾ Etti, M 8, 640 (1882)

⁵⁾ B 41, 92 (1908)

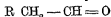
⁶⁾ Benedikt, B 11, 1375 (1878) — Moldauer, M 17, 462 (1896) — Weidel und Pollak, M 18, 347 (1897), M 21, 15, 50 (1900) — Brunnmayr, M 21, 3 (1900) — Bosse, M 21, 1021 (1900) — Konya, M 21, 423 (1900) — Pollak, M 22, 999 1002 (1901)

⁷⁾ Pollak, M 22 1004 (1901) — Vgl Weidel und Pollak, M 17 593 (1896)

$$\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C}=\text{C}-\text{OH} \end{array}$$
 9. Reaktionen der Oxymethylengruppe

Nach Erlenmeyer¹⁾ sollte der in offenen Ketten enthaltene Komplex $>\text{C}=\text{CHOH}$ unbeständig sein und alsogleich nach seiner Bildung in die Aldehydform $>\text{CH}-\text{CH}=\text{O}$ übergehen.

Durch die Arbeiten von Claisen²⁾, v. Pechmann u. a. wissen wir nunmehr, daß, wenn im Acetaldehyd und seinen Homologen



ein Wasserstoffatom der Methyl- (Methylen-) Gruppe durch ein Sauerstoffradikal ersetzt ist, oder zwei Wasserstoffe durch den schwächer sauren Phenylrest vertreten werden, dadurch eine Umlagerung der Aldehydform in die Vinylalkoholform



bedingt wird

Außer diesen eigentlichen Oxymethylenverbindungen, welche ausschließlich Alkoholform besitzen, scheinen auch die meisten β -Ketoverbindungen, wie der Acetessigester, der Formylphenyllessigester, Mesityloxydioxalsäureester, Benzylidenbisacetessigester, Diacetylbenzoesäureester usw., wenigstens vorübergehend in einer „Enol“-Form auftreten zu können. Die Neigung zur Bildung der Hydroxyform tritt bei derartigen Substanzen um so mehr hervor, je negativer oder je zahlreicher die mit dem Methan- (Methyl-) Kohlenstoff verbundenen Acylreste sind (Claisen).

Von den chemischen Kriterien für das Vorliegen einer Enolform in solchen alleotropen³⁾ Verbindungen haben nur diejenigen sicheren diagnostischen Wert, welche rasch und ohne Temperaturerhöhung verlaufenden Reaktionen zukommen, denn wo es nicht gelingt, eine Umwandlung auszuschließen, entstehen bei chemischen Reaktionen aus Enol- und Ketoform identische Produkte.

Das eine, wenigstens vielfach brauchbare Reagens ist das zuerst von H. Goldschmidt und Meißler⁴⁾ empfohlene Phenylisocyanat (Nach W. Wislicenus⁵⁾) ist dasselbe auch wirklich für „tautomere“ Substanzen brauchbar, nur ist auf die Versuchsbedingungen noch weit größere Sorgfalt zu verwenden, als sie Goldschmidt beachtete.

Man muß das Phenylisocyanat

1. ohne Lösungsmittel,

2. bei gewöhnlicher Temperatur⁶⁾ einwirken lassen

¹⁾ B 13, 300 (1880) — B 14, 320 (1881) — Vgl. auch v. Baeyer, B 16, 2188 (1883).

²⁾ Literatur und ausführliche Mitteilungen Ann 281, 306 (1894).

³⁾ Knorr, Ann 306, 336 (1899).

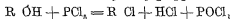
⁴⁾ B 23, 257 (1890).

⁵⁾ Ann 291, 198 (1896) — Knorr, Ann 303, 141 (1898) — Siehe auch Hantzsch, B 32, 585 (1899).

⁶⁾ Michael, J. pr. (2), 42, 19 (1890) — B 38, 22 (1905) — Dieckmann, B 37, 4027 (1904) — H. Goldschmidt, B 33, 1096 (1905).

Daß durch letzteren Umstand natürlich in manchen Fällen eine allzu lange Reaktionsdauer notwendig wird, kann die Sicherheit der Reaktion gefährden. Namentlich bei flüssigen Keto Enolgemischen, die vielleicht ursprünglich nur spurenweise Enolform besaßen, wird die durch das Verschwinden des mit Phenylisocyanat verbundenen Enolanteiles erfolgte Gleichgewichtsstörung immer wieder auf Kosten der Aldo- (Keto-) Form behoben und so bei genügend langer Reaktionsdauer schließlich alles enolisiert werden. Über die Notwendigkeit, eine Übertragungskatalyse (durch Spuren von Alkali) auszuschließen, siehe die in Ann 6, S 493 angeführten Autoren und S 544.

In bestimmten Fällen, wo das Phenylisocyanat versagt,¹⁾ erfolgt reicher die Saurechloridreaktion²⁾ Phosphorchloride, aber auch Acetylchlorid, geben durch Erwärmen und Salzsäureentwicklung beim Zusammenbringen mit der in trockenem Benzol gelösten Substanz das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe zu erkennen



Für einige Klassen von Pseudosäuren, vor allem für Nitroparaffine (Mono- und Dinitroathan) kann die Ammoniakreaktion, die die Indifferenz dieser Pseudosäuren gegen Ammoniak, als ein Kriterium derselben dienen, doch sind der allgemeinen Anwendbarkeit dieser Reaktion ziemlich enge Grenzen gezogen, da auch nicht wenige Pseudosäuren mit Ammoniak fast momentan, d. i. mit nicht meßbarer Geschwindigkeit, oder ebenso rasch, wie echte Säuren, reagieren (Hantzsch).

Ein weiteres, viel bequemer anwendbares und nahezu vollkommen zuverlässiges Reagens auf die Oxymethylengruppe ist das Eisenchlorid³⁾. Während bei den Phenolen, die ja auch zumeist eine Eisenreaktion geben, diese fast nur in wässriger Lösung auftritt, auf Alkoholzusatz usw. aber zumeist schwächer wird oder ganz verschwindet, zeigt sich die Reaktion bei den acyclischen Oxymethylenverbindungen besonders deutlich, wenn dieselben in organischen Lösungsmitteln untersucht werden.

Bei besonders labilen Substanzen kann übrigens schon durch gewisse Lösungsmittel (namentlich Methyl- und Äthylalkohol) Umlagerung erfolgen, während die „energiearmen“ Lösungsmittel (Aceton, Chloroform, Benzol, Äther) indifferent sind.

Die Eisenchloridreaktion ist also von der Art des Lösungsmittels abhängig, und zwar scheint es, daß sich in bezug auf ihre umlagernde

¹⁾ Manche hydroxylhaltige Körper reagieren nicht mit Phenylisocyanat. Gumpert, J. pr. (2), 31, 119 (1885), 32, 278 (1885) — Knoevenagel, Ann 297, 141 (1897) — Rabe, B 36, 228 (1903) — Dimroth, Ann 335, 76 (1904) — Kaufler und Suchanek, B 40, 521 (1907).

²⁾ Hantzsch, B 32, 586 (1899).

³⁾ Claisen, Ann 251, 340 (1894) — W Wislicenus, B 28, 769 (1895) — Ann 291, 173 (1896) — B 32, 2837 (1899) — Traube, B 29, 1717 (1896) — Knorr, Ann 306, 376 (1899) — Rabe, Ann 313, 180 (1900) — Ann 332, 27 (1904) — Moureu und Lazennec, C r 144, 806 (1907).

Wirkung die Lösungsmittel nach ihrer dissozierenden Kraft ordnen ¹⁾ W Wislicenus gibt für den Fall des Formylphenyllessigesters die Reihenfolge

Methylalkohol,
Aethylalkohol,
Ather,
Schwefelkohlenstoff,
Methylal,
Aceton,
Chloroform,
Benzol

Die nicht oder schwach dissozierenden Lösungsmittel begünstigen bzw. erhalten hier die Enolform in höherem Grade als die Alkohole. In manchen Fällen (Oxytriazolcarbonsäureester) liegen allerdings die Verhältnisse gerade umgekehrt ²⁾ — Nach Michael und Hibbert besteht übrigens zwischen Dissoziationsvermögen und Isomerisierungsgeschwindigkeit überhaupt keine einfache Beziehung ³⁾

Die Farbe, welche man bei der Enolreaktion erhält, ist gewöhnlich rot, violett bis dunkelblau. Oftmals wird sie in ihrer Nuance durch Zusatz von Natriumacetat oder Überschuß an Ester modifiziert, was auf das Vorliegen verschiedener Eisenverbindungen FeR_3 , FeR_2Cl , FeRCl hindeutet. In den Eisenverbindungen — deren eine Anzahl bereits isoliert und analysiert wurde ⁴⁾ — ist augenscheinlich das Eisen an Sauerstoff gebunden.

Leider ist übrigens auch die Eisenchloridreaktion kein absolut sicherer Beweis für das Vorliegen einer Enolgruppe, denn nicht nur geben einzelne Substanzen (Dicarboxyglutonsäureester, Wislicenus ⁵⁾, Monoalkylacetessigeste, Camphocarbonsäureester, Bruhl ⁶⁾), die hydroxylfrei sind, die Reaktion, sie bleibt auch hier und da bei notorischen Enolformen aus ⁷⁾

Dimroth hat ⁸⁾ langsam kettierbare Enolester von genügender Stärke nach der Methode von Gloger ⁹⁾ neben Ketoester titrieren können.

Die Substanz (ca 0.5 g) wird in einem geeigneten Lösungsmittel (für den Phenylxytriazolcarbonsäureester Wasser oder Alkohol) in

¹⁾ Literaturzusammenstellung und weitere Angaben bei Stobbe, Ann 326, 357 (1903)

²⁾ Dimroth, Ann 335, 1 (1904), 338, 143 (1904) — Siehe auch Stobbe, Ann 352, 132 (1907)

³⁾ B 41, 1080 (1908)

⁴⁾ Literatur siehe Rabe a a O — Siehe ferner Hantzsch und Desch, Ann 323 (1902)

⁵⁾ Ann 291, 174, Ann (1896)

⁶⁾ Z phys 24, 53 (1900) — B 38, 1872 (1905)

⁷⁾ Knorr, Ann 306, 376 (1899) — Bruhl, Z phys 30, 5 (1899), 34, 53 (1900)

⁸⁾ Ann 335, 1 (1904)

⁹⁾ Siehe S 552

der Kalte gelöst oder suspendiert, 20 ccm einer Jodkaliumlösung, die 32 g im Liter enthält, und 20 ccm einer 0.5 proz. Kaliumjodatlösung zugefügt, und nach 5 Minuten das ausgeschiedene Jod mit $\frac{n}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung zurücktitriert. Als Indikator dient Stärke.

Bei den stabilen, eigentlichen Oxymethylenverbindungen können die üblichen Hydroxylieraktionen (Acylierung, Alkylierung, Sauerchloridreaktion usw.) unbedenklich in Anwendung kommen. Bei den β -Ketoverbindungen erhält man, wie selbstverständlich, sowohl aus der Enol- wie aus der Aldo- (Keto-) Form je nach dem angewandten Reagens das gleiche Hydroxyl- resp. Carbonylderivat¹⁾.

Man muß daher in solchen Fällen, falls die Phenylisocyanat- und die Eisenchloridreaktion nicht genügende Sicherheit bieten, zu physikalischen Untersuchungsmethoden Zuflucht nehmen.

Es wird hier genügen, die wichtigsten derartigen Methoden kurz zu skizzieren.

A Nach P. Diels²⁾ zeigen hydroxylhaltige Substanzen die Erscheinung der „anormalen Absorption“ für schnelle elektrische Schwingungen, während hydroxylierte Substanzen im allgemeinen diese Erscheinung nicht bieten. Die Reaktion ist für feste Körper nicht verlässlich³⁾.

B Die Molekulareffraktion bietet nach den Untersuchungen von Brühl⁴⁾ ein Mittel, zwischen Enol und Ketoform zu unterscheiden, da die Doppelbindung der Alkoholform sich durch das Auftreten des für Äthylenbindung charakteristischen Refraktionsinkrements verliert. Diese Methode ist also kein direkter Nachweis der Hydroxylgruppe, sondern nur ein Beweis für das Vorliegen eines ungesättigten Komplexes. Siehe Müller, Bull. (3) 27, 1019 (1902).

C Die elektromagnetische Drehung der Polarisations-ebene ist nach Perkins⁵⁾ ebenfalls ein Mittel, zwischen den beiden isomeren Formen zu unterscheiden, da die Molekulardrehung gesättigter und ungesättigter Verbindungen beträchtliche Unterschiede zeigt.

D Auch das molekulare Lösungsvolumen hat J. Traube⁶⁾ für derartige Untersuchungen als Kriterium angegeben.

E Die innere Reibung als Hilfsmittel zum Nachweise desmotroper Formen benutzt Einst Müller⁷⁾.

Um die Anwesenheit eines an ein asymmetrisches Kohlenstoffatom gebundenen Hydroxyls zu erweisen, prüft man auf die optische Aktivität der Verbindung unter Zusatz von alkalischen

¹⁾ Sehr hübsch legt dies namentlich Brühl, Z. phys. 30, 55 (1899), dar. — Siehe auch B. 38, 1872 (1905).

²⁾ B. 30, 940 (1897). — Wied. 58, 1 (1898). — Z. phys. 28, 673, 684 (1899).

³⁾ W. Wislizenus, Ann. 312, 36, Anm. (1900).

⁴⁾ B. 20, 2207 (1887). — Z. phys. 34, 31 (1900).

⁵⁾ Soc. 61, 800 (1892). — Ann. 291, 185 (1896).

⁶⁾ Ann. 290, 43 (1895).

⁷⁾ Diss., Leipzig 1906.

Uranylinitiatlösung, welche sowohl in wässriger als auch alkoholischer Lösung eine erhebliche Steigerung der Drehung hervorruft
Walden, B 30, 2889 (1897) — Lutz, B 35, 2460 (1902) — B 41, 845 (1908)

Zweiter Abschnitt

Quantitative Bestimmung der Hydroxylgruppe.

Zur quantitativen Bestimmung der Hydroxylgruppe in organischen Substanzen gewinnt man Derivate derselben nach folgenden Methoden

Durch Acylierung,

wobei namentlich die Radikale der

Essigsäure, Chloressigsäure,
Benzoesäure und deren Substitutionsprodukte,
Benzolsulfosäure,

ferner seltener die Reste anderer Säuren, wie der

Propionsäure, Isobuttersäure, Stearinsäure,
Phenyllessigsäure oder
Opiansäure

in das Molekül des hydroxylhaltigen Körpers eingeführt werden, —
durch Darstellung der Carbamate,
durch Alkylierung oder
Benzylisierung,
durch Darstellung der Phenylcarbaminsäureester usw

In der Regel wird man sich mit Acetyl- und Benzoylderivaten der zu untersuchenden Körper bescheiden, wobei wieder die Acetylierungsmethode von Liebeimann und Hormann¹⁾ und die Benzoylierungsarten nach Lossen resp. Schotten-Baumann²⁾ zumeist gebräuchlich sind, doch müssen manchmal auch die anderen Bestimmungsmethoden der Hydroxylgruppe zur Konstitutionsermittelung versucht werden

Daß bei stickstoffhaltigen Verbindungen auf Imid- und Aminwasserstoff zu verhüten ist, ist selbstverständlich

Ebenso ist der Wasserstoff der SH Gruppe der Acylierung usw zugänglich

In gewissen Fällen kann übrigens auch Acylierung stattfinden, wo keine Hydroxylgruppen vorliegen³⁾

¹⁾ S 503

²⁾ S 525

³⁾ Über das Acetat der Lavulnsäure siehe v. Baeyer, B 15, 2101 (1882) — Bredt, Ann 236, 228 (1886), 256, 314 (1889) — Siehe auch unter „Ketonensäuren“

Meyer, Analyse 2. Aufl.

So liefert nach Sarauw¹⁾ und Buchka²⁾ das Chinon mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat Diacetylhydrochinon, das Chloranil nach Graebe³⁾ mit Acetylchlorid Diacetyltetrachlorhydrochinon

Immer muß man sich davon zu überzeugen trachten, daß das acylierte Produkt weder durch Verseifung in den ursprünglichen Hydroxylkörper überführbar ist, oder wenigstens davon, daß das Reaktionsprodukt wirklich den Säurerest aufgenommen hat, den man einführen wollte

Durch acylierende Reagenzien tritt nämlich oft Isomerisation oder Polymerisation ein, oder wird Anhydridbildung verursacht usw

So entsteht nach Benedikt und Ehrlich⁴⁾ aus Ortho- und meta-carbonsäure durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat das isomere Benzhydrilessigcarbonsäureanhydrid, aus α -Truxillsäure das Anhydrid der γ -Truxillsäure (Liebermann⁵⁾), aus Cantharsäure nach Anderlini und Ghio⁶⁾ beim Erhitzen mit Acetylchlorid im Rohre Isocantharidin⁷⁾ Ganz allgemein werden tertiäre Alkohole durch Acetylchlorid in Chloride übergeführt

(Chinoide¹⁾ ²⁾) und andere leicht reduzierbare Substanzen, so z. B. einige Farbstoffe (Methylenblau, Neumethylenblau GG, Capriblau, Nilblau A, Indigo, Indanthren) geben bei erzwungener Acylierung o-acylierte Reduktionsprodukte⁸⁾

Viele cyclische Ketone, und zwar nicht nur Triketone (wie Phloroglucin) und Diketone (wie Dihydroresorcin), sondern auch Monoketone (Cyclohexanon, Menthon, Cyclopentanon, Suberone), werden durch energische Einwirkung von Essigsäure-, Propionsäure-, Buttersäure- oder Benzoesäureanhydrid in die Ester der Enolform übergeführt⁹⁾

Ersatz einer Athoxylgruppe durch Wasserstoff beim Kochen mit Essigsäureanhydrid, Eisessig oder Acetylchlorid Bistrzycki und Herbst, B 35, 3135 (1902)

Endlich ist hier an die interessante Beobachtung von Askenasy und Viktor Meyer¹⁰⁾ zu erinnern, daß sich auch schwache Carbonsäuren mit Essigsäureanhydrid verbinden (Jodosobenzoesäure, Paradimethylaminobenzoesäure) Diese Verbindungen (gemischte

¹⁾ B 12, 680 (1879) — Scharwin, B 38, 1270 (1905)

²⁾ B 14, 1327 (1881)

³⁾ Buchka, B 14, 1327 (1881)

⁴⁾ M 9, 529 (1888)

⁵⁾ B 22, 126 (1889)

⁶⁾ B 24, 1998 (1891)

⁷⁾ Weitere hierher gehörige Fälle Pinner, B 27, 1057, 2801 (1894), 28, 457 (1895) — Bistrzycki und Herbst, B 35, 3136 (1902) — Liebermann und Lindenbaum, B 35, 2910 (1902) — Scharwin, B 38, 1270 (1905) — Posner, B 39, 3528 (1906)

⁸⁾ Heller, B 36, 2762 (1904) — Schell, Steinkopf und Kabacznik, B 40, 398, 399 (1907)

⁹⁾ Mannich, B 39, 1594 (1906) — Mannich und Haneu B 41, 564 (1908)

¹⁰⁾ B 26, 1365 (1893)

Anhydride der Form $R \cdot COO \cdot COCH_3$) werden schon durch kochendes Wasser zerlegt

Nach dem D R P 117267 (1901) entstehen solche gemischte Anhydride ganz allgemein beim Zusammenbringen von Säuren und Säurechloriden in Pyridin- (Chmohn-) Lösung

1. Acetylierungsmethoden

A Die Verfahren zur Acetylierung.

Zur Darstellung von Acetylderivaten aus hydroxylhaltigen Substanzen dienen folgende Essigsäurederivate

- 1 Acetylchlorid,
- 2 Essigsäureanhydrid, Natriumacetat,
- 3 Eisessig,
- 4 Chloracetylchlorid

Acetylierung mittels Acetylchlorid ¹⁾

Manche Hydroxyderivate reagieren mit Acetylchlorid schon beim Vermischen oder Digerieren auf dem Wasserbade, so die primären und sekundären Alkohole der Fett-Reihe ²⁾

Zweckmäßig arbeitet man in Benzollösung, indem man äquimolekulare Mengen der Substanz und des Säurechlorids am Rückflußkühler kocht, bis die Salzsaurentwicklung beendet ist

Wenn keine Gefahr vorhanden ist, daß durch die frei werdende Säure sekundäre Reaktionen (Verseifung) eintreten könnten, ³⁾ schließt man auch gelegentlich die unverdünnte Substanz mit dem Säurechlorid im Rohre ein

Empfindliche, leichtreagierende Körper werden dagegen unter Eiskühlung zur Reaktion gebracht ⁴⁾

Zur Einleitung der Reaktion setzt Aschan einen Tropfen Wasser zu ⁵⁾

Houben ⁶⁾ und Henry ⁷⁾ ⁸⁾ verwandeln schwer acetylierbare (zersetzliche), namentlich auch tertiäre Alkohole in ihre Halogenmagnesiumverbindungen und lassen auf diese Acetylchlorid (oder Anhydrid) einwirken

¹⁾ Das kaufliche Acetylchlorid enthält meist eine große Menge Salzsäure, von welcher es durch Destillieren über Dimethylanilin befreit werden kann

²⁾ Tissier, Ann Chim Phys (6), 29, 364 (1893) — Henry, Rec 26, 89 (1907)

³⁾ Über einen derartigen interessanten Fall, welcher wahrscheinlich auf Verseifung beruht, Herzig und Schiff, B 30, 380 (1897) — Vgl auch Bamberger und Landsiedl, M 18, 507 (1897)

⁴⁾ Anschütz und Beirram, B 37, 3072 (1904)

⁵⁾ Ann 271, 283 (1892)

⁶⁾ B 39, 1736 (1906)

⁷⁾ Bull Ac roy Belg 1907, 285

⁸⁾ Rec 26, 440 (1907)

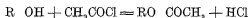
Bei einigen zweibasischen Oxy Säuren der Fettreihe, welche, wie z. B. Schleimsäure, der Einwirkung von siedendem Acetylchlorid widerstehen, wird Zusatz von Chlozink empfohlen¹⁾.

Acetylchlorid und Phosphoroxychlorid²⁾ führt Cochenillesäure in das vondebbare Produkt $C_{10}H_8O_8 + C_2H_5O_2$ (Essigsäureverbindung des Cochenillesäureanhydrids) über, das bei 115° die Essigsäure verliert.

Acetylchlorid wukt überhaupt nur leicht auf Alkohole und Phenole ein, kann aber andererseits bei mehratomigen Säuren zu Anhydridbildung führen. In derartigen Fällen läßt man das Reagens auf den Ester einwirken. Man erhält so ein Säurederivat des Esters, welches viel leichter destillierbar ist als die freie Säure (Wislicenus³⁾).

Auch die aromatischen Carbinole [Triphenylcarbinol⁴⁾, Dinannemylchlorcarbinole⁵⁾] werden durch Acetylchlorid in Chlormethane verwandelt, die ihrerseits unter Feuchtigkeitsabschluß mittels Silberacetat in Acetylsterivate verwandelt werden können⁶⁾. Bequemer ist noch das oben angeführte Verfahren von Houben.

F. Adam⁷⁾ hat vorgeschlagen, die beim Acetylieren nach der Gleichung



entstehende Salzsäure⁸⁾ zu titrieren, und so diese Reaktion zur quantitativen Bestimmung von Glycerin im Wein und von Fuselöl im Brantwein zu verwerten.

Vorteilhafter als die geschilderte sogenannte „saure“ Acetylierung ist das von L. Claisen⁹⁾ angegebene Verfahren, namentlich, weil bei demselben die schädlichen Wirkungen der bei der Reaktion gebildeten Salzsäure aufgehoben werden.

Das Verfahren hat sich namentlich auch zur O-Acetylierung (Benzoylierung) von Oxymethylenverbindungen bewährt¹⁰⁾.

Die in Äther oder Benzol gelöste Substanz wird mit der äquivalenten Menge Acetylchlorid und trockenem Alkalicarbonat digeriert und die Menge des letzteren so bemessen, daß nach der Gleichung



saures Alkalicarbonat entsteht

¹⁾ Weit besser wirkt in solchen Fällen übrigens Anhydrid mit Schwefelsäure, siehe S. 504.

²⁾ Liebermann und Voßwinkel, B. 37, 3346 (1904).

³⁾ Ann. 129, 17 (1864).

⁴⁾ Gomberg und Davis, B. 36, 3924 (1903) — Am. Soc. 25, 1269 (1904).

⁵⁾ Straus und Caspari, B. 40, 2692 (1907).

⁶⁾ Butlelow, Ann. 144, 7 (1867) — Friedel, C. r. 76, 229 (1873) — Gomberg, B. 36, 3926 (1903) — Henrv, Rec. 26, 438 (1907).

⁷⁾ Öst. Ch. Ztg. 2, 241 (1899).

⁸⁾ Siehe Ann. 1, S. 499.

⁹⁾ B. 27, 3182 (1894).

¹⁰⁾ Nef, Ann. 276, 201 (1893) — Claisen, Ann. 291, 65 (1896), 297, 2 (1897) — Claisen und Haase, B. 33, 1242 (1900) — Siehe auch S. 526.

In gleicher Weise wird Bariumcarbonat verwendet¹⁾

Konschegg²⁾ geht, um die Wirkung der Salzsäure zu annullieren, folgendermaßen vor

Die Substanz wird in Äther gelöst und mit festem, nicht entwässertem Natriumacetat und wenig überschüssigem Acetylchlorid geschüttelt. Nach Zusatz von Wasser wird der Äther abgeschieden und dieser nunmehr mit schwacher Lauge bis zur neutralen Reaktion geschüttelt, endlich mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und abdestilliert

Zur Darstellung von Cellulosetetraacetat³⁾ werden molekulare Mengen von Cellulose und Magnesium- oder Zinkacetat mit zwei Molekülen Acetylchlorid (ev. unter Zusatz von Essigsäureanhydrid) erhitzt. Als passendes Verdünnungsmittel wendet man Nitrobenzol und seine Homologen an⁴⁾ oder auch Chloroform. Zuerst läßt man in der nicht verdünnten Acetylierungsmischung die Reaktion eintreten und setzt dann erst die erwähnten Lösungsmittel zu, und zwar zuerst sehr wenig und je nach dem Fortgange der Reaktion in größerer Menge derart, daß der letzte und größte Anteil ungefähr dann zugesetzt wird, wenn die reagierende Mischung die höchste Temperatur erreicht hat

Auch Acetylieren mit Acetylchlorid und wässriger Lauge wird, allerdings selten (siehe S. 528), vorgenommen

Manchmal empfiehlt es sich auch, die zu acetylierende Substanz in Pyridin, Chinolin oder Diäthylanilin⁵⁾ zu lösen und dann das Säurechlorid einwirken zu lassen (A. Denninger⁶⁾)

Die Alkohole und Phenole werden hierzu in der 5—10fachen Menge Pyridin (reines aus dem Zinksalze) gelöst und das Säurechlorid unter Abkühlen allmählich hinzugefügt. Dabei findet gewöhnlich Rotung der Flüssigkeit und Abscheidung von Pyridinchlorhydrat statt — Nach mindestens 6 Stunden tropft man in kalte, verdünnte Schwefelsäure ein, wobei die Acetylprodukte entweder als bald erstarrende Öle oder direkt in festem Zustande auszufallen pflegen (Einhorn und Hollandt⁷⁾)

Man kann auch in saurer Lösung arbeiten, indem man die betreffende hydroxylhaltige Substanz in Eisessig, der Pyridin enthält, löst und dann Acetylchlorid zutropft. Nach diesem Verfahren kann man sogar mittels Benzoylchlorid acetylieren

Feist erzielte Acylierung des Diacetylacetons nur dadurch, daß

1) Syniewski, B. 31, 1791 (1898)

2) M. 27, 248 (1906) — Über eine ähnliche Verwertung von kristallisiertem Berythydrat siehe Etard und Vila, C. r. 135, 609 (1902)

3) D. R. P. 85329 (1895) und 86368 (1895)

4) D. R. P. 105347 (1898)

5) Ullmann und Nádas, B. 41, 1870 (1908)

6) B. 28, 1322 (1895), vgl. Minunni, Gazz. 22, II, 213 (1892) — Auser, B. 37, 3899 (1904) — Michael und Eckstein, B. 38, 60 (1905)

7) Ann. 301, 95 (1898) — Näheres über diese Methode siehe S. 528 ff

er auf das Bariumsalz der Substanz Acetylchlorid in der Kalte einwirken ließ ¹⁾

Statt fettigen Säurechlorids kann man auch Phosphortrichlorid oder besser Phosphoroxychlorid oder auch Chlorkohlenoxyd auf ein äquivalentes Gemisch von Essigsäure und Substanz einwirken lassen ²⁾

Man versetzt z. B. äquivalente Mengen von Essigsäure und Phenol in einem mit Tropftrichter versehenen, auf 80° erwärmten Kolben allmählich mit $\frac{1}{3}$ Molekul Phosphoroxychlorid, gießt nach beendigter Salzsäureentwicklung in kalte, verdünnte Sodaauslösung, wäscht das ausgeschiedene Öl mit sehr verdünnter Natronlauge und Wasser, trocknet mit Chlorkalzium und rektifiziert

Acetylierung mit Essigsäureanhydrid

Um mit Essigsäureanhydrid zu acetylieren, kocht man in der Regel die Substanz mit der 5—10fachen Menge³⁾ Anhydrid oder erhitzt eventuell mehrere Stunden lang im Einschlußrohr

Manchmal darf indes die Einwirkung nur kurze Zeit bei mäßiger Temperatur andauern. So konnte Bebein⁴⁾ nur durch kurzes Digerieren bei 40—50° acetyliert werden, bei längerer Einwirkung des Anhydrids wurde ein amorpher, nicht einheitlicher Körper gebildet.

Empfindliche Alkohole (auch tertiäre) der Terpenreihe verdünnt Boulez vor Zusatz des Anhydrids mit indifferenten Lösungsmitteln, z. B. Terpentinol ⁵⁾

Nach seinem Verfahren vermischt man 5 g ätherisches Öl oder auch reines Linalool mit 25 g Terpentinol, fugt 40 g Essigsäureanhydrid und 4 g geschmolzenes Natriumacetat hinzu und erhitzt am Rückflußkühler 3 Stunden bis zu gehendem Sieden. Hierauf erwärmt man den Kolbeninhalt $\frac{1}{2}$ Stunde mit destilliertem Wasser auf dem Wasserbade und führt die Operation dann in gewohnter Weise zu Ende. Auf Grund einer besonderen Bestimmung ermittelt man gleichzeitig den Verseifungskoeffizienten des Terpentins und bringt die so gewonnene Zahl bei der Berechnung des Resultates in Ansatz.

Diese Versuche sind im Laboratorium von Schimmel und Co⁶⁾ einer Nachprüfung unterzogen worden, hierbei wurde gefunden, daß die Resultate keine ganz quantitativen sind, daß man aber das Maximum der überhaupt erzielbaren Genauigkeit erreicht, wenn man die Dauer

¹⁾ B 28, 1824 (1895)

²⁾ J pr (2), 25, 282 (1882), 26, 62 (1882), 31, 467 (1885) — Bischoff und von Hederstrom, B 35, 3431 (1902)

³⁾ Einen enormen Überschuß (für 3 g Substanz 1 kg Anhydrid) verwenden gelegentlich Scholl und Berblinger, B 37, 4183, 4184 (1904)

⁴⁾ Scholtz, B 29, 2057 (1896)

⁵⁾ Les Corps Gras industriels 33, 178 (1907) — Bull (4), 1, 117 (1907)

⁶⁾ Geschäftsbericht 1907, 121 — Siehe auch Berichte von Roure-Bertrand Fils, Grasse (2) 6, 73 (1907), (2) 7, 35 (1908)

der Acetylierung beim Linalool auf 7 Stunden und beim Terpeneol auf 5 Stunden ausdehnt. Beim Linalool wurden dann 91 Proz und beim Terpeneol 99,8 Proz der angewendeten Alkoholmenge wiedergefunden. Die Versuche wurden in der Weise durchgeführt, daß man mit 20 Proz Terpentinal, Toluol oder auch Xylol verdünnte.

Auch Simmons hat nach diesem Verfahren günstige Resultate erzielt.¹⁾

Essigsäureanhydrid vermag sich ohne Zersetzung als solches in Wasser aufzulösen und bewahrt diese Eigenschaft bei seiner Verwendung zum Acetylieren. Die Hydratation setzt zwar schnell ein, die Geschwindigkeit dieses Vorgangs nimmt indessen um so rascher ab, je kleiner der Anteil an Anhydrid ist. Man darf daher bei Acetylierungsversuchen stets nur einen geringen Überschuß über die berechnete Menge Anhydrid verwenden. Mit absolutem Alkohol reagiert das Anhydrid sehr langsam, wenn man Erwärmung vermeidet.²⁾

Man kann dementsprechend auch mit Essigsäureanhydrid und wässriger Lauge acetylieren, wie dies z. B. Pschorr und Summleau³⁾ für die Darstellung von Acetylvanillin empfehlen, doch ist im allgemeinen dieses Verfahren für hydroxylhaltige Substanzen wenig gebrauchlich. (Siehe unter Acetylierung von Aminen, S. 756.)

Mehrfach sind mit ungeeignetem Anhydrid schlechte Resultate erhalten worden,⁴⁾ zur Reinigung empfiehlt Korndorfer Destillation über Calciumcarbonat.

In der Regel setzt man nach dem Vorschlage von C. Liebermann und O. Hermann⁵⁾ dem Essigsäureanhydrid, das in 3–4facher Menge angewandt wird, gleiche Teile frisch geschmolzenes essigsäures Natrium und Substanz zu und kocht kurze Zeit — bei geringen Substanzmengen nur 2–3 Minuten — am Rückflußkühler. Seltener ist es notwendig, im Einschmelzrohr auf 150° zu erhitzen.⁶⁾

Die Wirksamkeit des Zusatzes von Natriumacetat soll nach Liebermann darauf beruhen, daß zuerst das Natriumsalz der zu acetylierenden Substanz entsteht und dieses dann mit Essigsäureanhydrid reagiert.

Wahrscheinlicher aber⁷⁾ entsteht ein Additionsprodukt von Natriumacetat und Essigsäureanhydrid.

¹⁾ The Chemist and Druggist 70, 496 (1907).

²⁾ Lumière und Barbier, Bull. (3), 35, 625 (1906) — Siehe Menschutkin, Russ. 21, 192 (1889).

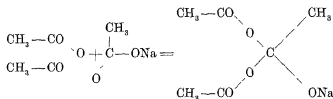
³⁾ B. 32, 3405 (1899) — Siehe auch Bistrzycki und Herbat, B. 36, 3567 (1903).

⁴⁾ Korndorfer, Arch. 241, 450 (1903) — Fischer, B. 30, 2483 (1897) — Hinsberg, B. 33, 2801, Ann. (1906) — Spuren von Alkali können O-Ester von Oxy-methylenverbindungen umlagern. Dieckmann und Stein, B. 37, 3370 (1904).

⁵⁾ B. 11, 1619 (1878) — Pyridin statt Natriumacetat S. 507.

⁶⁾ Tiemann und de Laine, B. 26, 2013 (1893) — Kunz Krause und Schelle, Arch. 242, 262 (1904).

⁷⁾ Higley, Am. 87, 305 (1907).



das in Berührung mit hydroxylhaltigen Substanzen leicht unter Bildung von Essigsäure, Natriumacetat und Acetylprodukt zerfällt

Von allen Acetylierungsmethoden liefert diese die zuverlässigsten Resultate und führt fast ausnahmslos zu vollständig acylierten Verbindungen. Resistent hat sich indessen nach J. Diamant¹⁾ das α -Hydroxyl der Oxycinnoline (Pyridine) erwiesen, das aber der Benzoylierung zugänglich ist.

Daß der Zusatz von Natriumacetat übrigens auch gelegentlich schädlich sein kann, hat Herzig²⁾ beobachtet.

Über die Spaltung von Alkaloiden durch Kochen mit Essigsäureanhydrid siehe Knorr, B 22, 1113 (1889) — Freund und Gobel, B 30, 1363 (1897) — Knorr, B 36, 3074 (1903) — Knorr und Pschorr, B 38, 3177 (1905).

Man kann zur Acetylierung auch ein Gemisch von Anhydrid und Acetylchlorid verwenden³⁾ oder dem Anhydrid zur Einleitung der Reaktion einen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure zusetzen (Franchimont⁴⁾, Gronewold⁵⁾, Merck⁶⁾).

Letztere Methode haben Skraup⁷⁾ und Freyss⁸⁾ sehr warm empfohlen.

So gibt nach Skraup Schleimsäure sehr leicht die krystallisierte Tetraacetylverbindung, während man mit Acetylchlorid oder mit Anhydrid und geschmolzenem Natriumacetat nur amorphe Produkte erhält. Es sind dabei nur wenige Zehntausendstel Prozente Schwefelsäure zur Einleitung der Reaktion erforderlich.

Die meisten Acetylierungen, welche unter den gewöhnlichen Versuchsbedingungen einen Zusatz von geschmolzenem Natriumacetat zum Essigsäureanhydrid und längeres Kochen, oder ein Erhitzen auf hohe Temperatur unter Druck erfordern, verlaufen nach Zugabe einiger

¹⁾ M 16, 770 (1895), vgl. La Coste und Valeur, B 20, 1822 (1887) — Kudernatsch, B 18, 620 (1897). Der $\alpha\alpha'$ -Dioxy- $\beta\beta'$ -Pyridindicarbonsäureester gibt übrigens ein Diacetylderivat, Guthzeit, B 26, 2795 (1893) — Siehe ferner S 508.

²⁾ M 18, 709 (1897).

³⁾ Bamberger, B 28, 851 (1895).

⁴⁾ C r 89, 711 (1879).

⁵⁾ Arch 228, 124 (1890).

⁶⁾ D R P 103581 (1899) — Vgl. Lederer, D R P 124408 (1901).

⁷⁾ M 19, 468 (1898), vgl. Thiele, B 81, 1249 (1898) — Schranzhofer, M 21, 677 (1900) — Thiele und Winter, Ann 311, 341 (1900) — Rogow, B 35, 3883 (1902) — Auwers und Bondy, B 87, 3915 (1904) — Gortler, Ann 359, 225 (1908).

⁸⁾ Ch Ztg 22, 1048 (1898).

Tropfen konzentrierter Schwefelsäure zu der kalten Mischung des Essigsäureanhydrides mit der zu acetylierenden Verbindung vollständig quantitativ, meistens ohne Zufuhr von äußerer Wärme. Bei nicht substituierten Phenolen ist die Reaktion nach Zugabe der konzentrierten Schwefelsäure fast momentan, die Flüssigkeit erhitzt sich sofort bis zur Siedehitze, und das Phenol ist nach freiwilliger Abkühlung quantitativ esterifiziert. Die Schwefelsäure wird dann durch Zusatz von etwas Calciumcarbonat gebunden, die Flüssigkeit filtriert und der Destillation unterworfen.

Sind in den Phenolen negative Gruppen vorhanden, wie im Orthonitrophenol, o-Chlorphenol, Dinitroresorcin, so genügt für den quantitativen Reaktionsverlauf ein längeres Stehen der anfangs erhitzten Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur oder kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade. Dasselbe gilt auch für die Diacetylierung der aromatischen und aliphatischen Aldehyde. Bei Oxyaldehyden kann, je nach der angewendeten Menge von Essigsäureanhydrid, der Versuch so geleitet werden, daß nur die Acetylierung der Hydroxylgruppen oder daneben vollständige Acetylierung der Aldehydgruppen eintritt.

Nach Stillich¹⁾ ist die katalysierende Wirkung der Schwefelsäure durch die intermediäre Bildung von Acetylschwefelsäure zu erklären, da diese Substanz bei 40—50° rasch in Sulfoessigsäure übergeht, wäre die günstigste Temperatur für die Ausführung von Acetylierungen die angegebene.

Der Zusatz von Schwefelsäure oder anderen stark wirkenden Kondensationsmitteln kann aber unter Umständen zu Nebenreaktionen führen. So kann bei Polyosen Hydrolyse²⁾ eintreten,³⁾ und bei Verbindungen, welche die Gruppierung $\text{CO}-\text{C}=\text{C}-\text{CO}$ besitzen, wie Benzocinnon und Dibenzoylstyrol, tritt eine Acetylgruppe in Kohlenstoffbindung⁴⁾. Tertiäre aliphatische Alkohole werden hierdurch (auch durch Chlorkalkzusatz) meist in Alkylene verwandelt⁵⁾.

Oxycholestenon mit Anhydrid und Schwefelsäure erhitzt addiert Schwefelsäure (Windaus⁶⁾).

Übrigens ist es nicht einmal immer erforderlich, konzentrierte Säure⁷⁾ als Kondensationsmittel anzuwenden, man kann vielmehr nach einer Patentvorschrift von Lederer an Stelle von konzentrierter

¹⁾ B 88, 1241 (1905). — Siehe auch Thiele und Winter, Ann 811, 341 (1900) und Hans Meyer, M, 24, 840 (1903).

²⁾ Skraup bezeichnet M 26, 1416 (1905) die Spaltung der Polysaccharide durch Essigsäureanhydrid als „Acetolyse“.

³⁾ Franchimont, B 12, 1938 (1879). — C r 89, 711 (1879). — Tanret, C r 120, 194 (1895). — Hamburger, B 32, 2413 (1899). — Skraup und König, M 22, 1011 (1901). — Pögl, M 22, 1049 (1901).

⁴⁾ Thiele, B 31, 1247 (1898). — D R P 101007 (1899).

⁵⁾ Maesson, C r 132, 484 (1901). — Henry, C r 144, 552 (1907).

⁶⁾ B 39, 2259 (1906).

⁷⁾ Die konzentrierte Säure der Laboratorien ist übrigens nur zu ca. 92 Prozentig.

Schwefelsäure auch wässrige Salzsäure, Salpetersäure und wässrige Phosphorsäure verwerten,¹⁾ und ebenso vorteilhaft kann der Zusatz von Phenol- oder Naphtholsulfosäure,²⁾ Camphersulfosäure,³⁾ Benzolsulfinsäure⁴⁾ oder Dimethylsulfat⁵⁾ sein. Auch Eisenvitriol, Kaliumpyrosulfat, Dimethylaminchlorhydrat und Eisenchlorid werden angewendet,⁶⁾ und ebenso Mono-, Di- und Trichloroessigsäure⁷⁾

Wo Gelegenheit zum Entstehen von Isomeren vorhanden ist, können auch die einzelnen Zusätze verschieden wirken⁸⁾

So erhält man mit Natriumacetat resp. Schwefelsäure verschiedene Celluloseacetate

Über Acylierungen bei Gegenwart von Kupfervitriol siehe Bogojawlenski und Norbutt, B 38, 3344 (1905)

Einen Zusatz von Zinntetrachlorid hat H. A. Michael⁹⁾ empfohlen, Kaliumsulfat wurde von Wallach und Wusten¹⁰⁾ und Bottinger¹¹⁾, Phosphorpentoxyd von Bischoff und Hedeistrom¹²⁾, Phosphorylchlorid von Watte¹³⁾ verwendet

Unter Umständen gibt Chlorzink¹⁴⁾¹⁵⁾ die besten Resultate,¹⁶⁾ kann aber auch zu gechlorten Produkten führen¹⁶⁾ oder Kernsubstitution hervorrufen¹⁷⁾ und Isomerisation bewirken¹⁸⁾. Cross, Bevan und Briggs¹⁹⁾, sowie Law²⁰⁾ empfehlen eine Mischung von 100 g Essigsäure, 100 g Essigsäureanhydrid und 30 g Zinkchlorid

Mit Essigsäureanhydrid und Pyridin kann man nach Verley

¹⁾ D R P 107508 (1900) — D R P 124408 (1901) — Fr P 373994 (1907)

²⁾ Amerik P 709922 (1902) — Fr P 324862 (1902) — D R P 180666 (1907)

³⁾ Reyehler, Bull. Soc. Chim. Belge 21, 428 (1907)

⁴⁾ D R P 180687 (1905)

⁵⁾ Engl P 9998 (1905)

⁶⁾ Fr P 373994 (1907)

⁷⁾ Fr P 368738 (1906)

⁸⁾ Erwig und Königs, B 22, 1457 (1889) — Siehe auch Tanret, C r 120, 194 (1895) — Bull. (3), 31, 854 (1904)

⁹⁾ Ch. Ztg 21, 658 (1897)

¹⁰⁾ B 16, 151 (1893)

¹¹⁾ B 27, 2886 (1894)

¹²⁾ B 35, 3431 (1902)

¹³⁾ Engl P 10243

¹⁴⁾ Franchimont, B 12, 2058 (1879) — Eykman, R 5, 134 (1880) — Maquenne, Bull. (2), 48, 54, 719 (1887) — Bulow und Sautermeister, B 37, 4720 (1904)

¹⁵⁾ Erwig und Königs, B 22, 1458, 1464 (1889) — Cross und Bevan, Soc 57, 2 (1890) — Miller und Rhode, B 30, 1761 (1897) — v. Arlt, M 22, 146 (1901) — Diels und Stein, B 40, 1663 (1907) — Müller, B 40, 1824 (1907)

¹⁶⁾ Thiele, B 31, 1249 (1898)

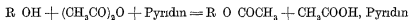
¹⁷⁾ Liebermann, B 14, 1843 (1881)

¹⁸⁾ Jungius, Z. phys. 52, 97 (1905)

¹⁹⁾ Journ. Soc. Dyers and Col. 23, 250 (1907)

²⁰⁾ Ch. Ztg 32, 365 (1908) — Siehe auch S. 588

und Bolsing¹⁾ leicht quantitative Esterifikation von Alkoholen und Phenolen erzielen



Das hier werdende Halbmolekul Anhydrid kombiniert sich sofort mit dem Pyridin zu einem neutralen Salze, wodurch jede Möglichkeit einer Wiederverseifung ausgeschlossen ist. Die Methode liefert namentlich bei der Untersuchung der ätherischen Öle gute Dienste.

Man stellt zunächst durch Vermischen von ca. 120 g Essigsäureanhydrid mit ca. 880 g Pyridin eine Anhydridlösung („Mischung“) her, die bei Verwendung wasserfreier Materialien gänzlich ohne gegenseitige Einwirkung bleibt. Versetzt man diese Mischung mit Wasser, so wird das Anhydrid sofort unter Bildung von Pyridinacetat verseift, welches seinerseits durch Alkalien in Alkaliacetat und Pyridin zerfällt, beides Körper, welche gegen Phenolphthalein neutral reagieren.

In einem Kolbchen von 200 ccm Inhalt wägt man 1–2 g des betreffenden Alkohols (Phenols) ab, fügt 25 ccm der Mischung hinzu und erwärmt ohne Kühler $\frac{1}{4}$ Stunde im Wasserbade, nach dem Erkalten versetzt man mit 25 ccm Wasser und titriert unter Benutzung von Phenolphthalein als Indikator die nicht gebundene Essigsäure mit $\frac{1}{2}$ -Lauge zurück.

25 ccm Mischung entsprechen ca. 120 ccm $\frac{1}{2}$ -Lauge.

Es ist wichtig, Mischung und Lauge vor Beginn des Versuches genau auf jene Temperatur zu bringen, bei welcher ihr gegenseitiger Wirkungswert ermittelt wurde.

Die Methode versagt indessen in einigen Fällen, wo, wie beim Vanillin oder dem Salicylaldehyd, das entstandene Acetat sich schon während des Titulierens zersetzt. Manche Substanzen erfordern auch zur quantitativen Umsetzung einen großen Überschuß (bis zu 50 Proz.) an Anhydrid, wie das Menthol, Linalool und Terpeneol gaben ungenügende Resultate.

Acetylierung durch Eisessig

Durch Erhitzen der zu acetylierenden Substanz mit Eisessig, eventuell unter Druck, läßt sich oft Acetylierung, namentlich von alkoholischem Hydroxyl erzielen.

Auch hier ist Zusatz von Natriumacetat von Vorteil.

Manchmal führt ausschließlich dieses Verfahren zum Ziele.

So gibt das Campherpinakonanol bei kurzem Erwärmen mit Essigsäure das stabile und beim 24stündigen Stehen mit kaltem Eisessig das labile Acetylderivat, während Anhydrid auch beim Kochen nicht einwirkt und Acetylchlorid zu Chloridbildung führt (Beckmann²⁾).

¹⁾ B 34, 3354, 3359 (1901) — Über ein ähnliches Verfahren siehe Garfield, Ph. C.-H 38, 631 (1897) — Perkin, Soc. 98, 1191 Ann. (1908)

²⁾ Ann. 292, 17 (1896)

Acetylierung durch Chloracetylchlorid

Chloracetylchlorid hat zuerst Klobukowsky¹⁾ zu Acetylierungen versucht. Später haben Bohn und Graebe²⁾, um zu entscheiden, ob das Galloflavin vier oder sechs Acetylgruppen aufzunehmen imstande sei, die Substanz 15 Stunden lang mit überschüssigem Chloracetylchlorid auf 100—115° erwärmt. Die Chlorbestimmung zeigte, daß das Reaktionsprodukt vier CH_3ClCO -Gruppen enthielt.

Dieses Verfahren empfiehlt sich auch in Fällen, wo keine Verseifung und somit keine direkte Bestimmung der Acetylgruppe möglich ist.

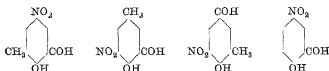
Nach Feuerstein und Brass³⁾ arbeitet man am besten nach dem sog. Schotten-Baumannschen Verfahren (siehe S. 525).

Nicht acetylierbare Hydroxyle

Es ist schon erwähnt worden, daß das α -Hydroxyl der Oxy-pyridinderivate gegen Acetylierungsmittel resistent ist.⁴⁾ Man kennt außerdem noch einige Fälle, in denen es nicht gelang, durch Acetylierung das Vorliegen einer OH-Gruppe nachzuweisen.

So ist nach Beckmann Amylenhydrat und Campherpinakon,⁵⁾ nach Hans Meyer der Cantharidinmethylester⁶⁾, nach W. Wislicenus das α -Oxybenzalacetophenon⁷⁾ nicht acetylierbar.⁸⁾ — Tertiäre Alkohole zeigen ganz allgemein wenig Tendenz zur Acetylierbarkeit.⁹⁾

Von den vier Oxyaldehyden



ist nur der erstaufgeführte nicht acetylierbar.¹⁰⁾

Auch Fälle, daß von mehreren Hydroxylgruppen nicht alle acetylierbar sind — wobei zum Teile sterische Behinderungen ins Spiel kommen mögen¹¹⁾ ¹²⁾ —, sind beobachtet worden, so das Resaceto-

¹⁾ B. 10, 881 (1877). — Dzewgowski, Bull. (3), 12, 911 (1894).

²⁾ B. 20, 2330 (1887).

³⁾ B. 37, 817, 820 (1904).

⁴⁾ Siehe S. 504.

⁵⁾ Ann. 292, 1 (1896).

⁶⁾ M. 18, 401 (1897).

⁷⁾ Ann. 308, 232 (1899).

⁸⁾ Siehe ferner Knoevenagel und Reincke, B. 32, 418 (1899). — Japp und Findlay, Soc. 75, 1018 (1899).

⁹⁾ Schmidt und Weiling, B. 39, 654 (1906).

¹⁰⁾ Auwers und Bondy, B. 37, 3905 (1905).

¹¹⁾ Brauchbar und Kohn, M. 19, 22 (1898).

¹²⁾ Weiler, B. 32, 1909 (1899). — Paal u. Härtel, B. 32, 2057 (1899).

phenon und das Gallacetophenon (Crépieux¹⁾, das p-Oxytriphenylcarbinol²⁾ und das Hexamethylhexamethylen-s-Triol³⁾

Man darf aber nicht außer Acht lassen, daß manche Acetyl derivate so leicht zersetzlich sind (siehe S 510), daß sie der Beobachtung entgehen können, oder besondere Vorsicht bei der Bereitung erheischen. Hieher gehört z. B. das Acetyltriphenylcarbinol (Gomberg⁴⁾)

Hier mag auch die Beobachtung von Willstätter⁵⁾ angeführt werden, daß das Triopininakon keine Benzoylverbindung liefert

Verdrängung der Athoxylgruppe durch den Acetylrest Gomberg, B 36, 3926 (1903), der Isobutylgruppe Brauchbar und Kohn, M 19, 27 (1898) — Siehe auch B 35, 3136 (1902)

Verdrängung der Benzoylgruppe durch den Acetylrest Soc 59, 71 (1891) — Cohen und Scharvin, B 30, 2853 (1897) — Bamberger und Bock, M 18, 298 (1897) — Cr 137, 713 (1903)

Verdrängung der Acetylgruppe durch den Benzoylrest Tingle und Williams, Am 37, 51 (1907)

B Isolierung der Acetylprodukte.

Um die gebildeten Acetylprodukte zu isolieren, gießt man in Wasser oder entfernt die überschüssige Essigsäure durch Kochen mit Methylalkohol und Abdestillieren des entstandenen Esters, oder man saugt das Anhydrid im Vakuum ab⁶⁾

Wasserlösliche Acetylprodukte werden oft durch Zusatz von Natriumcarbonat oder Kochsalz zur Lösung ausgefällt, oder können durch Ausschütteln mit Chloroform oder Benzol aus der wässrigen Solution zuruckerhalten werden

Als gute Krystallisationsmittel sind Benzol⁷⁾, Essigsäure, Essigsäureanhydrid⁸⁾ und Essigester zur Reinigung zu empfehlen

Bamberger krystallisiert leicht verseifbare Acetyl derivate aus essigsäureanhydridhaltigem Eisessig oder Toluol um⁹⁾

Manche Acetyl derivate sind gegen Wasser sehr empfindlich (siehe unter „Verseifung durch Wasser“) und können nur aus sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln umkrystallisiert werden,¹⁰⁾ oder werden durch Alkohol angegriffen¹¹⁾

¹⁾ Bull (8), 6, 161 (1891)

²⁾ Bistrzycki und Herbst, B 35, 3133 (1902)

³⁾ Brauchbar und Kohn, M 19, 22 (1898)

⁴⁾ B 36, 3926 (1903)

⁵⁾ B 31, 1674 (1898)

⁶⁾ Z B Ach und Steinbock, B 40, 4284 (1907)

⁷⁾ Auwers und Bondy, B 37, 3908 (1904) — Gortel, Ann 359, 225 (1908)

⁸⁾ Perkin und Nierenstein, Soc 87, 1416 (1905) — Perkin, 89, 252 (1906)

⁹⁾ B 28, 851 (1895)

¹⁰⁾ Gomberg, B 36, 3926 (1903)

¹¹⁾ Kudernatsch, M 18, 619 (1897) — Weiner und Detscheff, B 38, 77 (1905) — Kostanecki und Lampe, B 39, 4020 (1906)

Oftmals erhält man die Acetylprodukte rasch und gut krystallisiert, wenn man in die abgekühlte Reaktionsflüssigkeit erst etwas Eisessig und dann vorsichtig Wasser einträgt und die jedesmalige Reaktion, die oft erst nach einiger Zeit, und dann stürmisch eintritt, abwartet. Bei einer gewissen Verdünnung pflegt dann die Ausscheidung in Krystallen zu beginnen.

C. Qualitativer Nachweis des Acetyls

Derselbe wird in der Regel so vorgenommen, daß man die durch Verseifung gebildete Essigsäure mit Wasserdampf übertreibt und entweder als Silbersalz fällt und mittels konzentrierter Schwefelsäure und Alkohol in den charakteristisch riechenden Ester verwandelt, oder mit Kalilauge zur Trockne dampft und nach Zusatz von Arsenigsaureanhydrid glüht, wobei der widerliche Kakodylgeruch sich bemerkbar macht.

Eisenchlorid bewirkt in einer neutralen Kaliumacetatlösung blutrote Färbung.

D. Quantitative Bestimmung der Acetylgruppen.

Nur in wenigen Fällen ist es möglich, durch Elementaranalyse mit Bestimmtheit zu entscheiden, wie viele Acetylgruppen in eine Substanz eingetreten sind, da die Acetyldeivate in ihrer prozentualen Zusammensetzung wenig untereinander differieren.

So haben z. B. die Mono-, Di- und Triacetyltrioxybenzole gleiche prozentuelle Zusammensetzung.

Man ist daher in der Regel gezwungen, den Acetylrest abzuspalten und die gebildete Essigsäure entweder direkt oder indirekt zu bestimmen.

In Chloracetyldeivaten begnügt man sich mit einer Halogenbestimmung.

Verseifungsmethoden

Zum Verseifen von Acetyldeivaten werden die folgenden Reagenzien verwendet:

Wasser, Alkohol,

Kalilauge, Natriumlauge, Kaliumacetat, Natriumacetat,

Ammoniak, Piperidin, Anilin,

Kalk, Baryt, Magnesia,

Eisessig, Salzsäure, Schwefelsäure, Jodwasserstoffsäure, Benzolsulfosäure, Naphtalinsulfosäuren.

Verseifung durch Wasser

Manche Acetyldeivate lassen sich schon durch Erhitzen mit Wasser im Rohre verseifen.

So haben Lieben und Zeisel¹⁾ das Butenyltriacetin

¹⁾ M 1, 835 (1880) — Debus, Ann 110, 318 (1859)



durch 30stündiges Erhitzen mit der 40fachen Menge Wasser auf 160° im zugeschmolzenen Rohre verseift. Die freigewordene Essigsäure wurde durch Titration bestimmt.

Das Diacetylmorphin spaltet schon beim Kochen mit Wasser eine Acetylgruppe ab¹⁾ ebenso das Acetylglykol²⁾ und noch empfindlicher ist das Acetyldioxyppyridin,³⁾ das schon durch Umkrystallisieren aus feuchtem Essigäther und durch Alkohol, sowie durch Auflösen in Wasser verseift wird, ebenso wie das Acetyltriphenylcarbinol⁴⁾ und der Acetylterebinsäureester, welche schon durch feuchte Luft zersetzt werden.

Ebenso werden auch die Acetyldeivate von Oximen durch Alkohol zersetzt.⁵⁾

Verseifung mit Kali- oder Natriumlauge

Die Verseifung wird entweder mit wässriger oder mit alkoholischer Lauge vorgenommen, und zwar mit $\frac{n}{1}$ - bis $\frac{n}{10}$ -Lauge. Wässrige Lauge, die die meisten Acetylkörper nicht leicht benetzt, wird seltener verwendet und erfordert fast immer andauerndes Erhitzen am Rückflußkühler.

Häufiger wird man nach Benedikt und Ulzei⁶⁾ verfahren, welche diese Methode speziell für die Analyse der Fette verwertet haben.

Die Substanz wird in einem weithalsigen Kolbchen von 100 bis 150 ccm Inhalt mit titrierter alkoholischer Kalilauge (25 ev 50 ccm ca $\frac{n}{2}$ -Lauge) $\frac{1}{2}$ —1 Stunde lang auf dem Wasserbade zum schwachen Sieden erhitzt, wobei der Kolben einen Rückflußkühler trägt.

Nach beendeter Verseifung fugt man Phenolphthaleinlösung hinzu und titriert mit $\frac{n}{2}$ -Salzsäure zurück.

Diese Methode kann auch zur Molekulargewichtsbestimmung von Fettalkoholen benutzt werden.

Bedeutet V die Anzahl Milligramme Kaliumhydroxyd, welche zur Verseifung von 1 g der acetylierten Substanz verbraucht wurde, so ist das Molekulargewicht des betreffenden Fettalkohols

$$M = \frac{56100}{V} - 42$$

¹⁾ Wright und Beckett, Soc 28, 315 (1875) — Danckworth, Arch 226, 57 (1888)

²⁾ Erlenmeyer, Ann 192, 149 (1878)

³⁾ Kudeinatsch, M 18, 619 (1897)

⁴⁾ Gomberg, B 36, 3926 (1903)

⁵⁾ Werner und Detscheff, B 38, 77 (1905) — Siehe Seite 508

⁶⁾ M 8, 41 (1887) — Van Romburgh, R 1, 48 (1882) — Lewkowitsch, Chem Ind 9, 982 (1890) — R und H Meyer, B 28, 2965 (1895) — R Meyer und Haitmann, B 38, 3956 (1905) — Siegfried, Ch Ztg 32, 63 (1908) — Mastbaum, Ch Ztg 32, 378 (1908)

Substanzen, welche leicht durch den Sauerstoff der Luft alteriert werden, verseift man im Wasserstoffstrome ¹⁾

Wenn der ursprüngliche Körper in verdünnter Salzsäure unlöslich ist, so kocht man mit gewöhnlicher Kalilauge, sauert an und bringt das abgeschiedene Produkt zur Wägung

Verseifung mit schmelzendem Kali Auwers und Bondy, B 37, 3908 (1904) Siehe Seite 422

Kalte Verseifung ²⁾

Ein bis zwei Gramm Substanz werden bei Zimmertemperatur in 25 ccm Petroleumäther vom Siedep 100–150° in einem Kolben gelöst, mit 25 ccm Normalalkali versetzt und nach dem Umschwenken 24 Stunden lang verschlossen aufbewahrt, dann zurückeritret

Die Verseifungslauge muß alkoholsch (Kali- oder Natronlauge, Alkohol von mindestens 96 Proz.) und kohlenstofffrei sein

Königs und Knorr ³⁾ verseifen mit methylalkoholischer Lauge in der Kälte

Zur Darstellung ⁴⁾ einer sich farblos haltenden alkoholischen Kalilauge löst Haupt ⁵⁾ 35 g Kali caust. fus. alcoh. dep. Kalibaum in 100 ccm absolutem Alkohol durch längeres Umschütteln in einem verschlossenen Standzylinder, filtriert durch ein trockenes Filter vom unlöslichen Carbonat ab und verdünnt mit Alkohol beliebiger Kon-

¹⁾ Klobukowski, B 10, 883 (1877)

²⁾ Henriques, Z. anal. 8, 271 (1895), 9, 221, 423 (1896), 10, 398, 766 (1897) — Schmitt, Z. anal. 85, 381 (1898) — Ch. Rev. 1, Nr. 10 (1897) — Z. f. offentl. Ch. 4, 416 (1898) — Herbig, Z. f. offentl. Ch. 4, 227, 237 (1899)

³⁾ B 84, 4348 (1901)

⁴⁾ Es seien hierzu auch noch die sehr richtigen Ausführungen Mastbaums (a. a. O.) wiedergegeben. „Die Klagen über die Schwierigkeit der Herstellung und die geringe Haltbarkeit der alkoholischen Kalilauge sind in der Tat alt und zahlreich. Daß noch jemand das Atzkali pulvert und mit dem Alkohol am Rückflußkühler kocht, dürfte wohl nur vereinzelt vorkommen. Ganz allgemein löst man die 30 g Atzkali in 20–25 ccm Wasser, spült sie mit dem vorher über Natron oder Kali destillierten 95/96-proz. Alkohol in die Literflasche, läßt nach dem Auffüllen ein oder mehrere Tage stehen und gießt die vollkommen klare, farblose Lösung von der Fällung ab. Irgendwelche Schwierigkeit wird bei dieser Herstellung der Flüssigkeit niemand finden.“

Um die so häufig beobachtete Gelb- und Braunfärbung der Lauge zu verhindern, die man gewöhnlich der Einwirkung des Atzkalis auf die Nebenbestandteile des Alkohols unter dem Einflusse besonders des Lichtes zuschreibt, sind eine Anzahl Verfahren zur Reinigung des Alkohols angegeben worden, und es ist außerdem üblich, die alkoholische Kalilösung in gelben oder braunen Flaschen möglichst unter Abschluß des Lichtes aufzubewahren. Ich habe gefunden, daß man sich auf eine einfache Destillation des alkalisch gemachten Alkohols beschränken kann, wenn man die fertige Lösung nicht in dunklen, sondern in farblosen Flaschen ohne irgend welchen Anschluß des Lichtes aufhebt. Man kann sogar gelb gewordene Lösung dadurch, daß man sie dem vollen Sonnenlicht aussetzt, vollständig und in kurzer Zeit mindestens so weit, daß sie wieder gut brauchbar wird, entfärben.“ — Siehe auch Halla, Ch. Ztg. 82, 890 (1908)

⁵⁾ Ph. C.-H. 46, 569 (1905)

zentration zu einem Liter. Man erhält so eine ungefähr $\frac{1}{2}$ haltbare Lauge.

Thiele und Maie¹⁾ mischen 34,5 g reinsten Kaliumsulfats mit 110—120 g Baiythydiat in einer Schale gut durch, übergießen mit 100 cm Wasser, waschen die Schale, kochen unter bestandigem Rühren 10—15 Minuten und ergänzen nach dem Abkühlen das verdampfte Wasser. Nach Zugabe von 800 cm Alkohol gießt man in eine Flasche, spült mit 100 cm Wasser nach, schüttelt und fügt nach der Klärung noch 3—4 cm konzentrierte Kaliumsulfatlösung zu, um den Baiyt völlig abzuscheiden, schüttelt gut um und läßt absetzen.

Mit Schwefelsäure überzeugt man sich von der völligen Abscheidung des Baiyts. Die klare Lösung wird abgehebert. Sie hält sich monatelang unverändert klar und farblos.

Der Alkohol, der zur Bereitung der Kalilösung dienen soll, muß von Verunreinigungen befreit sein. Von den Methoden,²⁾ die hierfür vorgeschlagen sind, ist zur Darstellung absoluten Alkohols die Winklersche allein verwertbar.

Durch Eingießen von Silbernitratlösung in überschüssige Lauge gewonnenes Silberoxyd wird gewaschen, bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, mit Alkohol fein verrieben und in Mengen von einigen Gramm je einem Liter absoluten Alkohols zugesetzt. Man fügt noch 1—2 g gepulvertes Atzkali zu und läßt unter öfterem Schütteln stehen, bis eine herausgenommene Probe, etwa 10 cm Alkohol, mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt und mit ammoniakalischer Silberlösung versetzt, nach mehrstündigem Stehen im Dunkeln farblos bleibt. Man dekantiert alsdann und destilliert, ev. noch über einigen Gramm Calciumspanen. (Siehe hierzu S. 83.)

Dunlop löst 1,5 g Silbernitrat in ca. 3 cm Wasser oder in heißem Alkohol und vermischt in einem mit Glasstopfen versehenen Zylinder mit 1 l 95proz. Alkohols. Dann werden 3 g reines Atzkali in 10—15 cm warmen Alkohols gelöst und nach dem Abkühlen langsam in die alkoholische Silbernitratlösung gegossen, ohne daß umgeschüttelt wird. Das in feiner Verteilung ausfallende Silberoxyd vermischt sich von selbst langsam mit dem Zylinderinhalte. Nach dem völligen Absetzen des Silberoxyds wird dekantiert und destilliert. Das gesamte Destillat ist brauchbar.

Für Methylalkohol ist diese Methode nicht anwendbar, man kann ihn nur durch Kochen mit Atzkali und fraktionierte Destillation reinigen, wobei man die Anteile, welche sich mit Lauge gelb färben, verwirft.

¹⁾ Z. f. off. Ch. 10, 386 (1904) — Davidsohn und Weber, Seifens. Ztg. 83, 770 (1906) — Zetzsch, Ch. Ztg. 82, 222 (1908).

²⁾ Waller, Am. Soc. 11, 124 (1889) — Bell, Chem. Ind. 12, 236 (1893) — Kitt, Ch. Rev. 11, 173 (1904) — Winkler, B. 88, 3612 (1905) — Dunlop, Am. Soc. 28, 395 (1906) — Scholl, Z. Unt. Nahr.-Gen. 15, 343 (1908) — Mastbaum, Ch. Ztg. 82, 379 (1908) — Rusting, Pharm. Weekblad 45, 433 (1908) — Rabe, Z. Unters. Nahr.-Gen. 15, 730 (1908).

Mac Kay Chace¹⁾ läßt den von Aldehyd zu befreienden Alkohol mehrere Tage in Berührung mit Atzkali, destilliert dann ab und läßt das aufgefangene Produkt mehrere Stunden hindurch am aufsteigenden Kühler über m-Phenylendiamin-chlorhydrat (25 g Salz pro Liter) sieden. Hierauf destilliert man den so gereinigten Alkohol über und bringt ihn durch Verdünnen auf die gewünschte Konzentration.

Beim längeren Kochen mit Alkali wird der Alkohol etwas oxydiert. So fanden R. Meyer und Hartmann, daß sich beim Kochen von 5 g Atznatron mit 150 ccm Äthylalkohol nach 4 Stunden 0,0129 g Essigsäure gebildet hatten. Dieser Fehler wird durch Verwenden von Methylalkohol auf die Hälfte heruntergebracht.²⁾

Duchemin und Dourlen empfehlen, um den Einfluß des Luftwasserstoffs auf die alkoholische Lauge auszuschließen, im Vakuum zu verseifen.³⁾

Natriumalkoholat

Um das freie Dibrom-p-oxy-p-xylylnitromethan aus seinem Acetat zu gewinnen, verrieb es Auwers⁴⁾ unter Kühlung mit einer 9 proz. methylalkoholischen Lösung von Natriummethylat, bis sich nahezu alles gelöst hatte, verdünnte dann mit viel Wasser und filtrierte in gekühlte verdünnte Essigsäure oder Salzsäure. Der weiße Niederschlag wird abgesaugt und auf Ton getrocknet.

Auch zur Verseifung von empfindlichen Benzoylderivaten der Zuckerreihe hat sich dieses Verfahren bewährt.⁵⁾

Verseifung mit Kaliumacetat⁶⁾

Gewisse Acetylivate von „gelben Farbstoffen“, wie das Diacetyljacarand in beiden nach Perkin und Biggs⁷⁾ durch Kochen mit überschüssiger alkoholischer Kaliumacetatlösung quantitativ verseift.

Seelig⁸⁾ gelang die quantitative Verseifung des Acetylglykols durch Erhitzen mit Natriumacetat und absolutem Alkohol auf 160°.

Daß wässriges Kaliumacetat verseifend auf Ester wirken kann, hat schon vor längerer Zeit Claisen⁹⁾ gezeigt.

Verseifung durch Ammoniak

Das diacetylierte Benzoingelb wird beim Kochen mit Natronlauge teilweise zersetzt, aber glatt in die Stammsubstanz verwandelt, wenn man es in kochendem Alkohol löst und dann einige Zeit mit etwas Ammoniak kocht (Graebe)¹⁰⁾

¹⁾ Ann. Soc. 28, 1473 (1906)

²⁾ B. 38, 3956 (1905)

³⁾ Bull. Assoc. Chim. Sucr. et Dist. 23, 109 (1905)

⁴⁾ B. 34, 4269 (1901)

⁵⁾ Bartsch, Z. physiol. 19, 342 (1894)

⁶⁾ Siehe auch S. 524

⁷⁾ Soc. 81, 218 (1902)

⁸⁾ J. pr. (2), 59, 106 (1889)

⁹⁾ B. 24, 123, 127 (1891)

¹⁰⁾ B. 31, 2970 (1898)

Verseifung durch Piperidin

Auwers, Ann **332**, 214 (1904) — Auwers und Eckardt, Ann **359**, 357, 363 (1908)

Verseifung durch Anilin

Gortei, Ann **359**, 232 (1908)

Verseifung mit Baryt, Kalk oder Magnesia

Auch Barythydiat laßt sich in manchen Fällen verwenden, wo Kalilauge zersetzend auf die Substanz einwirkt

So wird nach Erdmann und Schultz¹⁾ das Hamatoxylin beim Kochen auch mit sehr verdünnter Lauge unter Bildung von Ameisensäure versetzt, während bei Verwendung von Barythydiat die Zerlegung des Acetylderivates glatt verläuft

Zur Verseifung mit diesem Mittel kocht Herzig²⁾ 5—6 Stunden lang am Rückflußkühler. Der entstandene Niederschlag wird filtriert und im Filtrate das überschüssige Barythydrat mit Kohlensäure ausgefällt. Das Filtrat vom kohlensauren Barium wird abgedampft, mit Wasser wieder aufgenommen, filtriert, gut gewaschen, und im Filtrate das Barium als Sulfat bestimmt.

Da die Barytlosung in Glasgefäßen aufbewahrt wird und die Verseifung in einem Glaskolben vor sich geht, muß wegen des in Lösung gehenden Alkalis, welches einen Teil der Essigsäure neutralisiert, eine Korrektur angebracht werden.

Zu diesem Behufe wird das Filtrat vom schwefelsauren Barium in einer Platinschale eingedampft, die überschüssige Schwefelsäure weggedunstet und zuletzt noch der Rückstand mit reinem kohlensaurem Ammonium bis zur Gewichtskonstanz behandelt. Man lost in Wasser, filtriert von der Kieselsäure, wäscht und fällt im Filtrate die Schwefelsäure mit Chlorbarium, das ausfallende schwefelsaure Barium ist zu dem erstgefundenen hinzuzurechnen.³⁾

Barth und Goldschmiedt⁴⁾ empfehlen, Substanzen, welche in trockenem Zustande von Barythydiat nur schwer benetzt werden, vorerst mit ein paar Tropfen Alkohol zu befeuchten.

Mullei⁵⁾ arbeitet direkt mit wasserig-alkoholischen Lösungen.

Substanzen von Farbstoffcharakter bilden übrigens oft mit Barythydrat bestandige Lacke und können dann so nicht vollständig entacetyliert werden (Genivresse)⁶⁾

¹⁾ Ann **210**, 234 (1882)

²⁾ M **5**, 86 (1884)

³⁾ Diese Korrektur entfällt, wenn man, wie Lieben und Zeisel M **4**, 42 (1883), 7, 69 (1886) im Silberkolben arbeiten kann.

⁴⁾ B **12**, 1237 (1870)

⁵⁾ B **40**, 1825 (1907)

⁶⁾ Bull **(8)**, 17, 599 (1897)

Ebenso wie mit Baryt kann man mit gesättigtem Kalkwasser verseifen ¹⁾

Verseifung durch Calciumcarbonat (Kieide) haben Friedlander und Neudoifer beobachtet ²⁾

Während alkoholische Laugen bei Gegenwart von Aldehydgruppen nicht anwendbar sind, kann man in solchen Fällen nach Baibet und Gaudrier ³⁾ Zuckerkalk anwenden

Zur Herstellung der Lösung werden auf 1 Teil Kalk 5 Teile Zucker und so viel Zuckerwasser verwendet, daß die Flüssigkeit ca $\frac{1}{10}$ normal wird. Man kocht die Substanz in alkoholischer Lösung mit der Zuckerkalklösung zwei Stunden am Rückflußkühler und titriert dann zurück.

Zur Acetylbestimmung mittels Magnesia gibt H. Schiff ⁴⁾ folgende Vorschrift

Man darf sich zunächst weder der kaulichen gebrannten Magnesia, noch des Hydriocarbonates (Magnesia alba) bedienen, welche beide nur sehr schwer entfeinbare Alkalicarbonat enthalten.

Man fällt vielmehr aus eisenfreier Magnesiumsulfat- oder Chloridlösung mit nicht uberschüssigem kaustischem Alkali die Magnesia, wäscht lange und gut aus und bewahrt das Produkt unter Wasser als Paste auf. Etwa 5 g der letzteren werden mit 1—5 g des sehr fein gepulverten Acetylderivates und wenig Wasser zu einem dünnen Brei vermischt und mit weiteren 100 ccm Wasser in einem Kolbchen aus resistantem Glase 4—6 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Gewöhnlich ist übrigens die Zersetzung schon nach 2—3 Stunden beendet.

Man dampft im Kolbchen selbst auf etwa ein Drittel ab, filtriert nach dem Erkalten an der Saugpumpe ab und wäscht mit wenig Wasser. Im Filtrate fällt man nach Zusatz von Salmiak und Ammoniak durch eine stark ammoniakalische Lösung von Ammoniumphosphat.

Der nach 12 Stunden abfiltrierte Niederschlag wird nochmals in verdünnter Salzsäure gelöst und wieder durch Ammoniak ausgefällt.

Die Zersetzung mittels Magnesia ist bei fein gepulverter Substanz und bei genügend langer (ev. bis zu 12 Stunden) fortgesetztem Kochen auch bei nicht löslichen Substanzen vollständig.

Die Löslichkeit der Magnesia in sehr verdünnter Lösung von Magnesiumacetat ist geringer, als daß sie eine Korrektur notwendig machen würde.

Die Magnesiamethode dient mit Vorteil namentlich in solchen Fällen, wo Alkalien sonst verändernd wirken oder gefärbte Produkte eizeugen, welche die Titration unsicher machen.

¹⁾ Brauchbar und Kohn, M 19, 42 (1898)

²⁾ B 30, 1081 (1897)

³⁾ Ann chim anal appl 1, 367 (1896)

⁴⁾ B 12, 1531 (1870) — Ann 154, 11 (1870)

1 Gewichtsteil Magnesiumpyrophosphat $Mg_2P_2O_7$, entspricht
0 774648 Gewichtsteilen C_4H_4O

Verseifung durch Säuren

Andere als die starken Mineralsäuren werden zur Verseifung von Acetylderivaten im allgemeinen nicht benutzt

Heller¹⁾ hat acetylierte Enolverbindungen durch Kochen mit Eisessig verseift

Versuche mit Benzolsulfosaure sowie α - und β -Naphthalinsulfosaure beschreiben Sudborough und Thomas,²⁾ nach ihnen sind diese starken Säuren der Schwefel- und Phosphorsäure vorzuziehen

Das Acetylderivat wird mit einer 10 proz. Lösung von Benzolsulfosaure, an deren Stelle auch α - oder β -Naphthalinsulfosaure treten kann, der Dampfdistillation unterworfen, und in dem Destillate die übergegangene Säure durch Titration bestimmt. Da die Benzolsulfosaure meist mit flüchtigen Säuren verunreinigt ist, muß man sie vorher dadurch reinigen, daß man die wässrige Lösung ihres Bariumsalzes so lange der Wasserdampfdistillation unterwirft, bis das Destillat neutral ist, das Bariumsalz aus der zurückbleibenden Lösung auskristallisieren läßt und mit der berechneten Menge Schwefelsäure zersetzt

Mit Salzsäure wird selten³⁾ in der Kälte entacetyliert, meist am Rückflußkühler gekocht⁴⁾

Winkt freie Salzsäure (Schwefelsäure) auf das Hydroxylderivat nicht ein, so erhitzt man die Acetylverbindung mit einer abgemessenen Menge Normalisäure im Einschmelztrichter (Druckflaschen) auf 120—150° und titriert die freigemachte Essigsäure⁵⁾ oder wägt das entstandene Produkt, wenn es unlöslich ist⁶⁾

Die Verseifung mit starker konzentrierter Schwefelsäure empfiehlt sich namentlich dann, wenn die ursprüngliche Substanz in der verdünnten Säure unlöslich ist

Man benutzt nitroserfreie, verdünnte Schwefelsäure, am besten aus 75 Teilen konzentrierter Schwefelsäure mit 32 Teilen Wasser gemischt, mit der man die in einem Kolbchen genau abgewogene Substanz — etwa 1 g und 10 ccm der Säuremischung — übergießt (Liebermannsche Restmethode)

Um die Substanz leichter benetzbar zu machen, kann man sie

¹⁾ Diss., Marburg 1904 S. 21

²⁾ Proc. 21, 88 (1905) — Soc. 87, 1752 (1905) — Busch, Diss., Berlin 1907, S. 26

³⁾ Franchimont, Rec. 11, 107 (1892)

⁴⁾ Erwig und Königs, B. 22, 1464 (1889)

⁵⁾ Schützenberger und Naudin, Ann. Chem. Phys. 84, 74 (1860) — Herzfeld, B. 13, 266 (1880) — Schmoeger, B. 25, 1453 (1892)

⁶⁾ Wallaschko, Arch. 242, 235 (1904) — Perkin, Soc. 75, 448 (1899) — Perkin und Hummel, Soc. 85, 1464 (1904) — Siehe S. 433

vor dem Zusatz der Schwefelsäure mit 3—4 Tropfen Alkohol befeuchten oder, nach A. G. Perkin¹⁾, in Eisessig lösen

Man erwärmt $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem nicht ganz siedenden Wasserbad, verdünnt alsdann mit dem 8fachen Volumen Wasser, kocht 2—3 Stunden im Wasserbade und läßt 24 Stunden stehen. Dann sammelt man das abgeschiedene Hydroxylprodukt auf dem Filter²⁾ 3)

Stulcken⁴⁾ mußte mit 50 proz. Schwefelsäure zum Kochen eintreten

Gelegentlich ist auch die Verwendung von unverdünnter Schwefelsäure angezeigt⁵⁾. Das entacetylierte Produkt kann dann direkt durch Ausfällen mit Wasser gewonnen werden

Falls das Hydroxylprodukt in der sauren Flüssigkeit nicht ganz unlöslich ist, muß man durch einen Parallelversuch der gelöst gebliebenen Menge Rechnung tragen⁶⁾

In vielen Fällen tritt schon beim 24stündigen Stehen in der Kälte durch konzentrierte Schwefelsäure Verseifung ein, ja es ist diese Methode oftmals anwendbar, wo die Verseifung mittels Alkalien nicht angängig ist (Franchimont⁶⁾)

Man fugt nach einigem Stehen vorsichtig Wasser hinzu, bis die Lösung etwa 1 proz. ist und destilliert die gebildete Essigsäure mit Wasserdampf ab. Dieses von Franchimont stammende, von Skraup⁷⁾ modifizierte Verfahren hat Wenzel⁸⁾ zu einer recht allgemein anwendbaren Bestimmungsmethode ausgearbeitet. Speziell bei den mehrwertigen Phenolen, die gegen Alkali sehr empfindlich sind, leistet sie treffliche Dienste

Methode von Wenzel

Bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf leicht oxydable Körper bei höherer Temperatur tritt außer flüchtigen organischen Säuren stets schweflige Säure auf. Die Abwesenheit der letzteren kann man daher als Kriterium dafür betrachten, daß bei nach Abspaltung der Essigsäure verbleibende Körper von der Schwefelsäure nicht angegriffen wurde, die Verseifung demgemäß glatt vorstatten gegangen ist. Es wird daher in allen Fällen die Menge der schwefligen Säure quantitativ bestimmt und falls diese null war, ergibt sich auch stets eine brauchbare Acetylzahl

In vertaus den meisten Fällen läßt sich zur Verseifung eine Schwefelsäure von der Verdünnung 2 : 1 anwenden

¹⁾ Soc. 69, 210 (1896)

²⁾ Liebermann, B. 17, 1682 (1884) — Herzog, M. 6, 887, 890 (1885)

³⁾ Ciamician und Silber, B. 28, 1395 (1895)

⁴⁾ Diss., Kiel 1906, S. 28

⁵⁾ Schrobadorff, B. 35, 2931 (1902)

⁶⁾ B. 12, 1940 (1879) — A. G. Perkin, Soc. 78, 1034 (1898)

⁷⁾ M. 14, 478 (1893) — Siehe auch Ost, Z. ang. 19, 1995 (1906)

⁸⁾ M. 18, 659 (1897)

Ein einziger Körper, das Acetyltribromphenol, erwies sich gegen Schwefelsäure 2 1 resistent, da er sich in derselben nicht löste, hier trat erst bei Verwendung von konzentrierter Schwefelsäure Lösung und Verseifung ein.

Des öfteren ist jedoch die Säure 2 1 zu konzentriert. In diesen Fällen wird die Säure noch mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, so daß sie die Konzentration 1 2 hat, und nun gelingt es durch vorsichtiges Erwärmen auf 50—60° bei vollständiger Verseifung die Bildung der schwefligen Säure gänzlich zu vermeiden oder doch auf einen ganz minimalen Betrag zu reduzieren.

Um Fehlbestimmungen zu vermeiden, ist es zweckmäßig, mit einer geringen Menge Substanz in der Eprouvette jene Konzentration der Schwefelsäure zu ermitteln, bei welcher sich das Acetylprodukt eben löst, ohne beim Erwärmen sich stark zu verfärben, harzige Produkte abzuscheiden oder schweflige Säure zu entwickeln.

Auch bei Körpern, welche eine Amingruppe enthalten, ist die Schwefelsäure 2 1 noch zu verdünnen, weil mit der konzentrierten Säure wie die Versuche gezeigt haben, die Verseifung unvollständig bleibt.

Enthält eine Verbindung Schwefel, so kann bei der Einwirkung der Schwefelsäure Schwefelwasserstoff abgespalten werden. Dieser kann unschädlich gemacht werden, indem man vor der Zugabe der Schwefelsäure in den Verseifungskolben die entsprechende Menge festen Kadmiumsulfats bringt.

Ebenso läßt sich bei halogenhaltigen Substanzen etwa auftretende Halogenwasserstoffsäure durch Silbersulfat binden.

Was die Dauer der Bestimmung betrifft, so ist Verseifung wohl schon eingetreten, sobald die Substanz gelöst ist, und es genügt bei Sauerstoffverbindungen erfahrungsgemäß, eine halbe Stunde auf 100—120° zu erwärmen, während es bei Stickstoffverbindungen notwendig ist, bei Verwendung der Säure 1 2 zur Sicherheit drei Stunden auf dieselbe Temperatur zu erhitzen, obwohl längst Lösung eingetreten ist.

Ist die Verseifung beendet, so wird erkalten gelassen und eine Lösung von primärem phosphorsaurem Natrium zugesetzt, welches die Schwefelsäure in nichtflüchtiges saures Natriumsulfat verwandelt. Die Verwendung des primären Natriumphosphats hat ihren Grund in der leichteren Löslichkeit und dadurch bedingten geringeren Wassermenge, welche damit hineingebracht wird. Die gebildete Essigsäure wird endlich im Vakuum abdestilliert und durch Titration bestimmt.

Die Methode bietet auch die Möglichkeit, sich zu überzeugen, ob das Acetylprodukt wirklich vollständig verseift war. Nachdem die Essigsäure abdestilliert und titriert ist, bringt man in den Verseifungskolben, welcher den Rest der Substanz, saures Natriumsulfat und Phosphorsäure enthält, die gleiche Menge Schwefelsäure wie bei der ersten Verseifung, und erhitzt 3 Stunden auf 120°.

War alles verseift, so geht beim nachherigen Versetzen mit Natriumphosphat und Abdestillieren keine Essigsäure mehr über.

Der Apparat ist in Fig 193 dargestellt

Der größere Rundkolben von etwa 300 ccm Inhalt dient zur Verseifung. In den Hals desselben ist mittels eines doppelt durchbohrten Kautschukstopfels eine stauwandige Capillare für die Vakuumdestillation und ein Tropftrichter eingesetzt, dessen ausgezogenes Ende etwa 2 cm unter die Anschmelzstelle des seitlichen Rohres am Kolbenhalse reicht. Dieses letztere ist schief aufwärts gerichtet und dient, mit einem etwa 10 cm langen Kuhlmantel umgeben, als Rückflußkühler. Im weiteren Verlaufe ist es nach abwärts gebogen und endet etwa in der Mitte der Kugel des kleineren Kolbens.

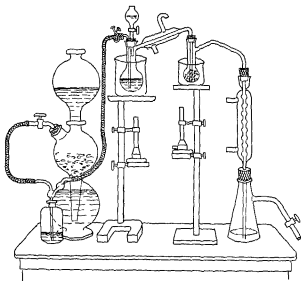


Fig 193

Dieser zweite Kolben hat einen Inhalt von 50—70 ccm, ist mit Glasperlen gefüllt und dient als Dampfwascher. Da dieses Kolben bei der Destillation im kochenden Wasserbade gehalten wird, setzen sich die mitgerissenen Phosphorsaure- und Salzteilchen staubförmig ab und werden bei leerem Kolben durch den Dampfstrom aufgewirbelt und bis in die vorgelegte Kalilauge weitergetragen, in welcher sich bei Blindversuchen immer Spuren von Phosphorsaure, bei raschem Destillieren selbst größere Mengen derselben nachweisen lassen. Durch die Füllung mit Glasperlen aber wird erreicht, daß absolut keine Phosphorsaure ins Destillat kommt. Selbst wenn die Flüssigkeit stark schäumt, werden die übergelenden Blasen durch die vielen Kanäle zwischen den Glasperlen zerstört und das Destillat bleibt vor Verunreinigung bewahrt.

Aus dem Dampfwascher gelangen die Dämpfe in einen vertikal gestellten Kugelhühler, der mittels eines Kautschukstopfels in eine

Druckflasche von $\frac{1}{4}$ l Inhalt so eingesetzt ist, daß die verlangte Kuhlöhle bis zum Boden der Flasche reicht. Diese dient zur Aufnahme der vorgelegten Kahlauge und wird durch einen Glashahn mit der Pumpe verbunden. Für die Verbindungen zwischen den einzelnen Teilen muß man guten Kautschuk verwenden, und weiter ist auch zu beachten, daß der Glashahn am Tropftrichter sehr gut schließen muß, weil sonst die ins Vakuum eingesaugte oft saure Laboratoriumsluft Fehler bedingen würde.

Zur Ausführung der Bestimmung bringt man erst in die Druckflasche etwas mehr als die berechnete Menge titrierter Kahlauge und setzt den Kugelkühler ein. Dann gibt man die Substanz, 0.2—0.4 g, je nach der Anzahl der Acetylgruppen, in den größeren Kolben, läßt 3 cm Schwefelsäure 2 l eventuell noch 3 cm Wasser zufließen, fugt den Apparat zusammen und erwärmt, nachdem die beiden Kühler in Tätigkeit gesetzt sind, das Wasserbad, in dem der größere Kolben sich befindet, bis die Verseifung vollendet ist. Nun ersetzt man das heiße Wasser durch kaltes, erhitzt wieder und heizt auch das Becherglas unter dem kleinen Kolben an, läßt durch den Tropftrichter 20 cm einer Lösung, welche im Liter 100 g Metaphosphorsäure und 450 g kristallisiertes primäres Natriumphosphat enthält, zufließen, verbindet die Capillare mit dem Wasserstoffapparate, die Druckflasche mit der Pumpe und destilliert im Vakuum zur Trockne, indem man den Kolben, wenn keine Flüssigkeit mehr übergeht, noch etwa 10 Minuten im kochenden Wasserbade läßt, bis die trockene Salzmasse vom Glase abzuspringen beginnt. Nun ist auch schon alle Essigsäure überdestilliert. Um jedoch den Apparat noch nachzuwaschen, schließt man den Hahn, der zur Pumpe führt, entfernt das heiße Wasserbad unter dem größeren Kolben, läßt durch den Tropftrichter 20 cm ausgekochtes Wasser nachfließen, ohne daß dabei Luft eindringt, und destilliert abermals im Vakuum. Ist dies geschehen, so schließt man den Hahn, der die Verbindung mit der Pumpe herstellt, öffnet vorsichtig den Quetschhahn an der Capillare und füllt den Apparat mit Wasserstoff. Nunmehr luftet man den Kautschukstopfen oben am Kühler, entfernt diesen mit der Druckflasche, spritzt die Kuhlöhle innen und außen ab und geht ans Titrieren.

Man benutzt $\frac{n}{10}$ -Losungen und als Indikator Lackmus oder Phenolphthalein. Im ersterem Falle kann man die Essigsäure in der Druckflasche selbst bestimmen und dann sogleich nach dem Ansäuern und Versetzen mit Stärkekleister mit $\frac{n}{10}$ Jodlösung die eventuell gebildete schweflige Säure titrieren. Phenolphthalein dagegen addiert selbst Jod, man muß daher bei Benutzung dieses Indikators das Filtrat teilen.

Wenn sich bei der Verseifung leicht flüchtige Phenole bilden, so ist natürlich der Jodverbrauch kein Beweis für die Anwesenheit von schwefliger Säure. In solchen Fällen wird ein Teil des Destillates mit Bromwasser oxydiert, angesäuert, eventuell filtriert und mit Chlorbarium versetzt.

Über einen Fall, wo die Methode durch mitgebildete Isobuttersäure unanwendbar wurde, berichten Bouché¹⁾ und Kohn¹⁾, in einem anderen Falle storte mit übergehende Kohlensäure,²⁾ in einem dritten mit überdestilliertes Phthalein³⁾

Auch mit Jodwasserstoffsäure hat Ciamician⁴⁾ Verseifung von Acetylprodukten erzielt

Additionsmethode

Diese bildet gewissermaßen eine Umkehrung der von Liebermann angegebenen, auf S 517 angeführten sogenannten Restmethode

Ist das Acetylprodukt in kaltem Wasser unlöslich, und kann man sich davon überzeugen, daß der Reaktionsverlauf ein quantitativer war, so kann man durch Kontrolle der Ausbeute des aus einer gegebenen Menge der hydroxylhaltigen Substanz erhaltenen Acetylproduktes die Anzahl der eingeführten Acetylene ermitteln⁵⁾

Auf diese Art hat auch H Schiff⁶⁾ die aus Gerbsäure dargestellten Acetylprodukte untersucht

Wagung des Kaliumacetats⁷⁾

Ist das Kaliumsalz des Verseifungsproduktes in absolutem Alkohol unlöslich so kann man folgendes Verfahren anwenden

1—2 g des Acetylproduktes werden mit verdünnter Lauge in geringem Überschuß bis zur vollständigen Verseifung unter Ersatz des Wassers am Rückflußkühler gekocht, das freie Kali mit Kohlensäure neutralisiert, die Flüssigkeit im Wasserbade möglichst zur Trockne gebracht und der Rückstand vollständig mit absolutem Alkohol erschöpft. Die alkoholische Lösung wird wieder zur Trockne verdampft und noch einmal in absolutem Alkohol gelöst. Von einem geringen Rückstande durch Filtration und genaues Auswaschen mit absolutem Alkohol getrennt, bleibt nach dem Verdunsten in einem gewogenen Platinschälchen reines Kaliumacetat zurück, das vorsichtig geschmolzen und, nach dem Erkalten über Schwefelsäure, rasch gewogen wird

Destillation mit Phosphorsäure

Die schon von Fresenius⁸⁾ angegebene Methode, Essigsäure in Acetaten durch Destillation der mit Phosphorsäure angesauerten Lo-

¹⁾ M 19, 22 (1898)

²⁾ Dohrt, M 25, 960 (1904)

³⁾ R Meyer, B 40, 1445 (1907)

⁴⁾ B 27, 421, 1630 (1894)

⁵⁾ Wislicenus, Ann 129, 181 (1864) — Goldschmiedt und Hemmelmayr, M 15, 321 (1894)

⁶⁾ Ch Ztg 20, 865 (1897)

⁷⁾ Wislicenus, Ann 129, 175 (1864) — Skraup, M 14, 477 (1893)

⁸⁾ Z anal 5, 315 (1866) — Gschwendner, Diss, Borna-Leipzig 1906, S 45

sung ohne oder mit¹⁾ Zuhilfenahme von Wasserdampf zu isolieren und zu bestimmen, haben zuerst in weniger guter Modifizierung (Anwendung von Schwefelsäure statt Phosphorsäure) Erdmann und Schultz²⁾, dann ebenso Buchka und Eik³⁾ und Schall⁴⁾ für die Bestimmung der aus Acetylderivaten durch Verseifung abgespaltenen Essigsäure benutzt.

Herzig hat⁵⁾ bald nach dem Erscheinen der Arbeit von Erdmann und Schultz Phosphorsäure zur Bestimmung der Essigsäure verwendet. Daher wird dieses Verfahren öfters irrtümlicherweise als „Herzigsche Methode“ bezeichnet.⁶⁾

Das Acetylprodukt wird mit Lauge oder Barythydiat verseift, in der Kälte mit Phosphorsäure angesäuert, filtriert und gut gewaschen. Das Filtrat wird in eine Retorte umgefüllt und dann die Essigsäure unter öfterer Erneuerung des Wassers so lange abdestilliert, bis das Destillat absolut keine saure Reaktion mehr zeigt.

Anfangs destilliert man über freiem Feuer, dann im Ölbad, wobei die Temperatur auf 140—150° gesteigert werden kann, oder im Vakuum auf dem kochenden Wasserbad.⁷⁾ Beim Apparate sind Korke zu vermeiden, um das Aufsaugen von Essigsäure zu verhindern, alle Verbindungen und Verschlüsse sind mittels Kautschuk zu bewerkstelligen.

Die verwendete Phosphorsäure und das Kali müssen frei von salpetriger und Salpetersäure sein. Ein Gehalt des Kalis an Chlorid ist nicht schädlich, da die wässrige Phosphorsäure keine Salzsäure daraus freimacht, aus diesem Grunde hingegen, unter anderen, ist die Anwendung von Schwefelsäure zu vermeiden.

Das Destillat wird in einer Platinschale unter Zusatz von Barythydiat konzentriert, das überschüssige Barium mittels Kohlensäure ausgefällt, das Filtrat vom kohlensauren Barium ganz abgedampft, mit Wasser wieder aufgenommen, filtriert, gut gewaschen und dann schließlich das Barium mittels Schwefelsäure gefällt und quantitativ bestimmt.

1 Gewichtsteil Bariumsulfat entspricht

0.5064 Gewichtsteilen $C_2H_3O_2$ oder

0.5070 Gewichtsteilen Essigsäure

Zur Bestimmung der Acetylgruppen in acetylierten Gallussäuren verseift P. Sisley⁸⁾ 3—4 g derselben, nach Zugabe von 5 ccm reinem Alkohol und 2—3 g Atznatron, welches in ca. 15 ccm Wasser gelöst

¹⁾ Z anal **14**, 172 (1875)

²⁾ Ann **216**, 232 (1882)

³⁾ B **18**, 1142 (1885)

⁴⁾ B **22**, 1561 (1889)

⁵⁾ M **5**, 90 (1884)

⁶⁾ H. A. Michael, B **27**, 2686 (1894) — Ciamician, B **28**, 1395 (1895)

⁷⁾ Eventuell im Wenzelschen Apparate (S 520) — Dieser Vorschlag stammt von H. A. Michael, B **27**, 2686 (1894)

⁸⁾ Bull (3), **11**, 562 (1894) — Z anal **34**, 466 (1895)

was Nach beendeter Verseifung verdampft man den Alkohol. Die gebildete Essigsäure wird aus der mit Phosphorsäure angesauerten Lösung mit Wasserdampf übergetrieben und das Destillat unter Benutzung von Phenolphthalein als Indikator mit Natronlauge titriert.

Da die aus dem Atznatron stammende und die bei der Verseifung häufig mitgebildete Kohlensäure zum Teile mit den Wasserdämpfen übergeht, so wird dieselbe auch mit titriert. Den dadurch entstehenden Fehler korrigiert Sisley in der Weise, daß er das neutralisierte Destillat zum Kochen erhitzt, mit einer geringen Menge Normalsäure ansäuert, wiederum kocht und alsdann neutralisiert, eventuell diese Operationen wiederholt, bis die neutralisierte Flüssigkeit beim weiteren Kochen nicht mehr rotet wird. Nunmehr ist auch alle Kohlensäure entfernt, ohne daß Verlust an Essigsäure stattgefunden hatte.

Zweckmäßiger wird man nach P. Dobiner¹⁾ nach vollzogener Verseifung und Vertreibung des Alkohols der alkalischen Lösung die nötige Menge Phosphorsäure zufügen und zunächst am Rückflußkühler so lange kochen, bis sicher alle Kohlensäure entfernt ist. Alsdann kann die Bestimmung wie gewöhnlich vollzogen werden.

Bemerkenswert sind auch die Erfahrungen von Goldschmidt, Jahoda und Hemmelmayer über diese Methode.²⁾

Eine ausführliche Beschreibung einer Acetylbestimmung nach diesem Verfahren gibt Zolffel³⁾.

Methode von A. G. Perkin⁴⁾

Auf einer anderen Basis, als die im vorstehenden beschriebenen Verfahren, beruht die Methode von A. G. Perkin.

0,5 g Substanz werden in 30 ccm Alkohol gelöst, 2 ccm Schwefelsäure zugefügt und unter zeitweisem Zusatz von Alkohol destilliert.

Der übergegangene Essigsäureester wird mit titrierter Lauge versetzt.

In einzelnen Fällen kann man statt Schwefelsäure Kaliumacetat verwenden (siehe S. 514).

2. Benzoylierungsmethoden

A. Verfahren zur Benzoylierung.

Um den Rest der Benzoesäure usw. in hydroxylhaltige Körper einzuführen, verwendet man nachfolgende Reagenzien:

Benzoylchlorid, Benzoylbromid,
Benzoesäure-Anhydrid, Natriumbenzoat,

¹⁾ Z. anal. **84**, 466, Ann. (1895). — Siehe hierzu Dekker, B. **39**, 2500 (1906). — Gorte, Ann. **359**, 220 (1908).

²⁾ M. **13**, 53 (1892). — M. **14**, 214 (1893), **15**, 319 (1894).

³⁾ Arch. **229**, 149 (1891).

⁴⁾ Proc. **20**, 171 (1904). — Soc. **85**, 1402 (1904), **87**, 107 (1905). — Pyman, Soc. **91**, 1230 (1907).

p-Chlorbenzoylchlorid,
o-Brombenzoylchlorid, p-Brombenzoylchlorid, p-Brombenzoesäureanhydrid,
o-, m- und p-Nitrobenzoylchlorid, Dimrobenzoylchlorid, feiner noch
Anisylchlorid, Veratroylchlorid und Benzolsulfosaurechlorid

Benzoylieren mittels Benzoylchlorid

Zur „sauen Benzoylierung“ mit Benzoylchlorid erhitzt man mehrere Stunden am Rückflußkühler auf 180°

Im Einschmelzrohr empfiehlt es sich nur dann zu arbeiten, wenn man sicher sein kann, daß die entstehende Salzsäure zu keinerlei sekundären Reaktionen Veranlassung geben kann, oder wenn sie, bei stickstoffhaltigen Verbindungen, unter Chlorhydratbildung unwirksam gemacht wird ¹⁾ In solchen Fällen werden die berechneten Mengen der Ingredienzien etwa 4 Stunden lang auf 100–110° erhitzt

Leichte benzoylierbare Körper werden auf dem Wasserbade erhitzt, oder sogar, etwa in ätherischer Lösung, mit durch Äther verdünntem Benzoylchlorid stehen gelassen ²⁾

Über reduzierende Benzoylierung siehe S 435

Beim Dicyanmethyl und Dicyanäthyl wird übrigens nach Burns ³⁾ durch Erhitzen der Substanz mit Benzoylchlorid der dreck am Kohlenstoff befindliche Wasserstoff durch Benzoyl substituiert

Während diese Art des Benzoylierens nur relativ selten angewendet wird, ist die Methode des Acetylierens in wässriger alkalischer Lösung eine sehr häufig und fast immer mit Erfolg geübte Reaktion Diese von Lossen aufgefundene, ⁴⁾ von Schotten und Baumann ⁵⁾ verallgemeinerte Methode ist unter dem Namen der Schotten-Baumannschen bekannt Die Substanz wird im allgemeinen mit überschüssiger 10proz Natriumlauge und Benzoylchlorid geschüttelt, bis der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden ist (Baumann) Soll die Benzoylierung möglichst vollständig sein, so muß man indessen nach Panormov ⁶⁾ etwas stärkere Lauge verwenden Man schüttelt z B die Substanz mit 50 Teilen 20proz Natriumlauge und 6 Teilen Benzoylchlorid in geschlossenem Kolben, bis der heftige Geruch des Säurechlorids verschwunden ist Die Temperatur soll nicht über 25° steigen (v Pechmann ⁷⁾)

¹⁾ Dankworth, Aich 228, 581 (1890)

²⁾ Knorr, Ann 301, 7 (1898)

³⁾ J pr (2), 44, 568 (1891)

⁴⁾ Ann 161, 348 (1872), 175, 274, 319 (1875), 205, 282 (1880) 217, 16 (1883), 265, 148, Ann (1801)

⁵⁾ Schotten, B 17, 2445 (1884) — Baumann, B 19, 3218 (1886)

⁶⁾ B 24, R 971 (1891) — Baisch, Z physiol 18, 200 (1894) — Schunck und Marchlewski, Soc 65, 187 (1894)

⁷⁾ B 26, 1045 (1892)

Skraup¹⁾ empfiehlt, bei der Reaktion die Mengenverhältnisse so zu wählen, daß auf ein Hydroxyl immer sieben Moleküle Natronlauge und fünf Moleküle Benzoylchlorid in Anwendung kommen. Das Atznatron wird in der 8–10fachen Menge Wasser gelöst. Man schüttelt unter mäßiger Kühlung 10–15 Minuten.

Beim Pyrogallol war es nötig, die Schüttelflasche mit Leuchtgas zu füllen. Bei dergleichen, gegen Alkali empfindlichen Körpern kann man auch in Sodalösung²⁾ oder nach Bamberger³⁾ unter Verwendung von Alkalibicarbonat⁴⁾ oder Natriumacetat arbeiten, oft genügt es übrigens, die Lauge stark zu verdünnen⁵⁾.

Die ausgeschiedenen Benzoylprodukte bilden gewöhnlich weiße, halbfeste Massen, die bei längerem Stehen mit Wasser hart und krystallinisch werden, aber häufig hartnäckig Benzoylchlorid oder Benzoesäure resp. Benzoesäureanhydrid zurückhalten.

Zur Reinigung des Traubenzuckerderivates lost Skraup⁶⁾ das Reaktionsprodukt in Äther, destilliert letzteren ab und nimmt den Rückstand mit Alkohol auf, wodurch die anhaftenden Reste von Benzoylchlorid zerstört werden, welche selbst andauerndes Schütteln der ätherischen Lösung mit konzentrierter Lauge nicht hatte entfernen können. Die alkoholische Lösung wird mit etwas überschüssiger Soda vermischt, mit Wasser ausgefällt, Alkohol und Äthylbenzoat mit Wasserdampf verjagt und der Rückstand durch oftmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol, dann Eisessig, gereinigt. In Äther ist die reine Substanz nicht löslich, während das Rohprodukt sich in der Regel schon in wenig Äther vollständig löst.

Anhaftende Benzoesäure kann man eventuell im Vakuum absublimieren, oder mit Wasserdampf abtreiben, oder wenn angängig, durch Auskochen mit Schwefelkohlenstoff⁷⁾ Ligron⁸⁾ oder kaltem Benzol⁹⁾ entfernen. Ist das Benzoylprodukt in Äther löslich, so führt gewöhnlich schon wiederholtes Ausschütteln mit Lauge zum Ziel, kann aber partielle Verseifung bewirken. Auch Waschen des Rohproduktes mit verdünntem Ammoniak kann empfehlenswert sein.

Als bestes Krystallisationsmittel hat Kueny¹⁰⁾ Essigsäureanhydrid empfohlen. So wird z. B. Pentabenzoyltraubenzucker mit überschüssigem Anhydrid im Einschlußrohr 6 Stunden lang auf 112° erwärmt. Beim Erkalten krystallisiert die Substanz alsdann in

¹⁾ M 10, 390 (1891).

²⁾ Lossen, Ann 265, 148 (1891) — Simon, Arch 244, 460 (1906).

³⁾ M u J 2, 540 — E Fischer, B 82, 2454 (1899) — Siehe auch S 760.

⁴⁾ Siehe auch B 88, 1659 (1905), 39, 539 (1903) — Wieland u. Bauer, B 40, 1087 (1907) (Dioxyguanidin).

⁵⁾ Cebrian, B 81, 1598 (1898).

⁶⁾ M 10, 395 (1890).

⁷⁾ Barth und Schreder, M 3, 800 (1882).

⁸⁾ E Fischer, B 84, 2900 (1901) — Baum, 37, 2930 (1904).

⁹⁾ Ehlich, B 37, 1828 (1904).

¹⁰⁾ Z physiol 14, 337 (1890).

schonen Nadeln aus — Diese Methode schließt indes immer die Gefahr einer Verdingung von Benzoyl- durch Acetylgruppen in sich.

Das Dioxymethylenkreatin kann nur auf folgende Weise in ein reines und einheitliches Dibenzoylderivat übergeführt werden¹⁾

Die mit einem kleinen Überschuß von Lauge und Benzoylchlorid versetzte Lösung wird nur so lange geschüttelt, bis die erste kristallinische Ausscheidung bei noch vorhandener, ev wiederhergestellter alkalischer Reaktion erfolgt. Der Überschuß des Benzoylchlorids und etwa vorhandenes Benzocsaureanhydrid wird nun mittels Äther entfernt, filtriert und der Filtratrückstand nach dem Waschen mit Wasser aus Alkohol umkristallisiert — Aus dem Filtrate können in analoger Weise weitere Mengen des Benzoylproduktes gewonnen werden.

Da Benzoylchlorid sich in der Kalte mit Alkohol nur langsam umsetzt, kann man auch in alkoholischer Lösung arbeiten, und benutzt dann an Stelle der wässrigen Lauge Natriumalkoholat. Im allgemeinen wird man hier unter Eiskühlung zu arbeiten haben²⁾ (Methode von Claisen³⁾).

Feist⁴⁾ konnte nur auf diese Art Benzoylierung des Diacetylacetons erreichen — Ein Gemenge von einem Molekul Diacetylacetone, zwei Molekulen Benzoylchlorid und zwei Molekulen bei 200° getrockneten Natriumäthylats⁵⁾ wurde 6 Stunden am Rückflußkühler erhitzt, nach dem Erkalten die Lösung vom gebildeten Kochsalz abgesaugt und von Benzol befreit. Zur Reinigung wurde die ätherische Lösung mit verdünnter Sodaaesung geschüttelt.

Ähnlich konnte Dimroth den Phenylbenzoyloxytriazolcarbon saurester nur durch mehrtägiges Erhitzen des trockenen Natriumsalzes mit absolutem Äther und Benzoylchlorid auf 100° erhalten⁷⁾.

Sehr bewährt hat sich nach Bruhl⁸⁾ auch das Aceton als Lösungsmittel. So wurden 5.25 g ($\frac{1}{40}$ Molekul) Camphocarbonsaurester in 50 cm Aceton gelöst, und unter Eiskühlung und Turbinieren gleichzeitig 17.5 g ($\frac{5}{40}$ Molekul) Benzoylchlorid und 100 cm dreifach normaler Natronlauge ($\frac{12}{40}$ Molekul) langsam eintropfen lassen. Allmählich werden auch noch weitere Mengen Aceton zugefügt, so daß alles in Lösung bleibt. Sobald der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden war, wurde in Wasser gegossen und ausgeathert.

Auch Xylol⁹⁾ und Benzoesaureester¹⁰⁾ werden als Verdünnungsmittel empfohlen.

¹⁾ Jaffé, B 85, 2899 (1902).

²⁾ Claisen, Ann 291, 53 (1896).

³⁾ Wislicenus und Densch, B 85, 763 (1902).

⁴⁾ B 27, 3183 (1894).

⁵⁾ B 28, 1824 (1895).

⁶⁾ Von E. Merck, Darmstadt, zu beziehen.

⁷⁾ Ann 335, 77 (1904).

⁸⁾ B 36, 4273 (1903).

⁹⁾ Bischoff, B 24, 1046 (1891) — Bruhl, B 24, 3378 (1891).

¹⁰⁾ Bruhl, B 25, 1873 (1892).

Besser als auf die trocknen Alkaliverbindungen Benzoylchlorid einwirken zu lassen — was Claisen¹⁾ gelegentlich versucht hat, ist das oben erwähnte Verfahren, Natriumalkoholat in alkoholischer Lösung zu benutzen oder die Benzoylierung in atherischer oder Benzollosung bei Gegenwart von trockenem Alkalicarbonat vorzunehmen (Claisen) oder endlich nach Bühl²⁾, die in Petroläther gelöste Substanz mit in demselben Medium suspendierten Natriumstaub und gleichermaßen verdünntem Benzoylchlorid zu kochen.

Nach Viktor Meyer³⁾ und Goldschmiedt⁴⁾ enthält das Benzoylchlorid des Handels oft Chlorbenzoylchlorid. Da die gechlorten Benzoylverbindungen schwerer löslich sind als die entsprechenden Derivate der Benzoesäure, so lassen sich die erhaltenen Benzoylderivate durch Umkristallisieren nicht gut von Chlor befreien.

Übrigens scheint auch reines Benzoylchlorid gelegentlich zur Bildung chlorhaltiger Produkte Veranlassung zu geben.⁵⁾

War das Benzoylchlorid aus Benzotrichlorid und Bleioxyd oder Zinkoxyd dargestellt, so kann aus etwa beigemischem Benzalchlorid durch die Behandlung mit den Metalloxyden Benzaldehyd entstehen, der zu Störungen Anlaß geben kann.⁶⁾

Lactone geben alkalische benzoylierte Säuren. Man säuert an und destilliert aus dem ausgefallenen Gemische des Produktes mit Benzoesäure letztere mit Wasserdampf ab.⁷⁾

Die Schotten-Baumannsche Methode ist auch analog für Acetylierung verwendbar, hat hier indessen wegen der leichteren Zersetzlichkeit des Acetylchlorids weniger Bedeutung.

Benzoylieren in Pyridinlösung⁸⁾

Tertiäre Basen, wie Pyridin, Picolin, Chinolin oder Dimethylamin, wirken als Überträger der Benzoylgruppe, indem dieselben erst Benzoylchlorid addieren und dann das Benzoylradikal unter Übergang in ein Chlorhydrat wieder abspalten.

¹⁾ Claisen, Ann **291**, 53 (1896)

²⁾ B **36**, 1273 (1903)

³⁾ B **24**, 4251 (1891)

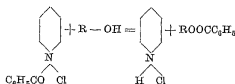
⁴⁾ M **13**, 55, Ann (1892)

⁵⁾ Scholtz B **29**, 2057 (1896)

⁶⁾ Hoffmann und V. Meyer, B **25**, 200 (1892)

⁷⁾ Bistitzky und Flatau, B **30**, 127 (1897)

⁸⁾ Dannstedt und Zimmermann, B **19**, 75 (1886) — Minunni, G **22**, 11, 213 (1892) — Deninger, J pr (2), **50**, 479 (1894) — Claisen, Ann **291**, 106 (1896), **297**, 64 (1897) — Wislicenus, Ann **291**, 195 (1896) — Léger, C r **125**, 187 (1897) — Erdmann und Huth, J pr (2), **56**, 4, 36 (1897) — Claisen, B **31**, 1023 (1898) — Einhorn und Hollandt, Ann **301**, 95 (1898) — Erdmann, B **31**, 356 (1898) — Wedekind, B **34**, 2070 (1901) — Bouveault, Bull (3), **25**, 439 (1901) — Tschitschibabin, Bull (3), **30**, 70, 500 (1903) — Diekmann, B **37**, 3370, 3384 (1904) — Auwers, B **37**, 3899 (1904) — Fieundler, Bull (3), **31**, 616 (1904)



Es ist notwendig,¹⁾ zu den Versuchen reine Basen (Pyridin aus dem Zinksalze, von Erkner oder Pyridin „Kahlbaum“) zu verwenden. Die Ausführung der Benzoylierung erfolgt wie S 501 beschrieben.

Als Nebenprodukt entsteht immer das bis 42° schmelzende Benzoesäureanhydrid.

Man braucht auch nicht überschüssiges Pyridin zu nehmen und kann die Reaktion fast immer in der Kälte zu Ende führen.

Chinolin²⁾ wirkt ebenso, nur weniger energisch, bietet dafür aber die Möglichkeit, falls es notwendig ist, höher zu erhitzen, das gleiche gilt vom Dimethylanilin³⁾ oder Diäthylanilin⁴⁾.

Bei mehrwertigen Phenolen und Alkoholen ist nach diesem Verfahren meist keine erschöpfende Acetylierung zu erzielen.

Über Bildung gemischter Säureanhydride nach diesem Verfahren siehe S 499.

Benzoylbromid

Nach Buhl⁵⁾ ist Benzoylbromid dem Benzoylchlorid an Reaktionsfähigkeit beträchtlich überlegen. Er benzoylierte mit diesem Reagens den Camphocarbonsäureester nach der Schotten-Baumannschen Methode bei -5°.

Benzoylieren mit Benzoesäureanhydrid

Mit Benzoesäureanhydrid erhitzt man die hydroxylhaltige Substanz im offenen Kolbchen 1—2 Stunden lang auf 150° (Liebemann⁶⁾).

Seltener wird es notwendig sein, im Einschlußrohre stundenlang auf 190—200° zu erhitzen.⁷⁾

Mit Benzoesäureanhydrid und Wasser gelingt die Überführung des Egonins in Cocain besonders gut.⁸⁾

Ein Molekül Egonin wird in der halben Menge heißen Wassers gelöst und bei Wasserbadhitze mit etwas mehr als einem Molekül Benzoesäureanhydrid, das man allmählich zusetzt, eine Stunde lang

¹⁾ Lockemann und Liesche, Ann 842, 40 (1905)

²⁾ Scholl und Berblinger, B 40, 395 (1907)

³⁾ Nolting und Wortmann, B 39, 638 (1906)

⁴⁾ Ullmann und Nadai, B 41, 1870 (1908)

⁵⁾ B 36, 4274 (1903)

⁶⁾ Ann 169, 237 (1873) — Windaus und Hauth, B 39, 4378 (1906)

⁷⁾ Romburgh, R 1, 60 (1882) — Likiernik, Z phys 15, 418 (1894)

⁸⁾ Liebermann und Giesel, B 21, 3196 (1888) — D R P 47602 (1889)

digernert Nach dem Abkühlen werden überschüssiges Anhydrid und Benzoesäure durch Ausschütteln mit Äther entfernt Der ausgeätherte Rückstand wird durch Waschen mit Wasser gereinigt

In ähnlicher Weise benzoyliert Knick¹⁾ das p-Nitrophenyl, α -, γ -Lutidylalkin Die stark verdünnte salzsaure Lösung der Substanz wird mehrere Stunden mit Benzoesäureanhydrid auf dem Wasserbade erwärmt, aus der wässrigen Lösung durch Schütteln mit Äther die Benzoesäure entfernt und der Ester mit Natronlauge gefällt

Nach Goldschmiedt und Hemmelmayr²⁾ ist vollständige Benzoylierung manchmal noch besser als nach Schotten-Baumann bei Anwendung von Benzoesäureanhydrid und Natrium benzoat zu erzielen

2 g Scoparin, 10 g Benzoesäureanhydrid und 1 g trockenes benzoesaures Natrium wurden sechs Stunden im Ölbad auf 190° erhitzt, hierauf die Masse mit 2proz Natronlauge übergossen und über Nacht in der Kälte stehen gelassen Das ausgeschiedene Hexabenzoyl derivat wurde aus Alkohol gereinigt

Reychler empfiehlt, als katalysierendes Agens statt der sonst verwendeten Schwefelsäure oder von Chlorzink Sulfosäuren, speziell Camphersulfosäure zu verwenden³⁾

Auch mit Benzoesäureanhydrid allein sind Erfolge erzielt worden, welche nach den anderen Verfahren nicht erreicht werden konnten (Gorter⁴⁾, Emmerling⁵⁾)

Gascard⁶⁾ benutzt die Benzoylierung mit Benzoesäureanhydrid zur Bestimmung des Molekulargewichtes von Alkoholen und Phenolen

Das in Äther gelöste Gemisch von Ester, Anhydrid und Säure gibt nämlich seine Säure an wässrige Kalilauge ab, ohne daß der Ester und das Anhydrid merklich zersetzt werden Die Benzoesäureester der tertiären Alkohole liefern jedoch zu niedrige Werte, da sie bei der Titration mehr oder weniger verseift werden In einem langhalsigen Kolben bringt man eine bestimmte Menge des zuvor getrockneten Alkohols oder Phenols und einen Überschuß von Benzoesäureanhydrid (das 2—3fache der Theorie), schmilzt den Kolben zu und erhitzt ihn im Wasser- oder Ölbad bis zu 24 Stunden lang Der Kolben soll im Wasser- bzw Ölbad völlig untertauchen In den meisten Fällen wird eine siedende, in der Kälte gesättigte Chlorcalciumlösung als Bad genügen Nach beendigtem Erhitzen öffnet man den Kolben, läßt 10—20 ccm Äther einfließen, setzt nach eingetretener Lösung 5 ccm Wasser und 2 Tropfen Phenolphthaleinlösung

¹⁾ B 85, 2791 (1902)

²⁾ M 15, 327 (1894)

³⁾ Bull Soc Chim Belge 21, 428 (1907)

⁴⁾ Arch 235, 313 (1897)

⁵⁾ B 41, 1375 (1908)

⁶⁾ Journ Pharm Chim (6), 24, 97 (1906)

hinzu und titriert mittels normaler Kalilauge. Das Molekulargewicht M ergibt sich aus der Formel

$$\frac{p \cdot 1000}{N - n},$$

wo p das Gewicht des Alkohols oder Phenols, N die Anzahl verbrauchter Kubikzentimeter normaler Kalilauge und n die von einem blinden Versuche mit der gleichen Menge Anhydrid, Ather und Phenolphthalein verbrauchte Anzahl Kubikzentimeter Kalilauge bedeutet.

Handelt es sich um einen Polyalkohol, so ist das Resultat mit der Anzahl der vorhandenen Alkoholgruppen zu multiplizieren.

In den Fällen, wo der Benzoesäureester in Ather schwerlöslich oder unlöslich ist, muß Benzol oder Chloroform als Lösungsmittel verwendet werden.

Benzoylieren mittels substituierter Benzoesäurederivate und Acylierung durch Benzol-(Toluol-)sulfosaurechlorid

F Loring Jackson und G W Rolfe¹⁾ benzoylieren mittels *p*-Brombenzoylchlorid oder *p*-Brombenzoesäureanhydrid und bestimmen aus dem Bromgehalte in den so gewonnenen Derivaten die Zahl der ursprünglich vorhandenen Hydroxylgruppen.

Ebenso eignen sich *o*-Brombenzoylchlorid (Schotten)²⁾ und *p*-Chlorbenzoylchlorid,³⁾ *o*-Nitrobenzoylchlorid,⁴⁾ *m*-Nitrobenzoylchlorid (Claisen und Thompson⁵⁾, W Wislicenus⁶⁾, Schotten⁷⁾ und *p*-Nitrobenzoylchlorid (W Wislicenus)⁸⁾ zur Bestimmung von Hydroxylgruppen.

Speziell die mittels *m*-Nitrobenzoylchlorid erhaltenen Derivate zeichnen sich durch Schwerlöslichkeit und emmentes Krystallisationsvermögen aus (V Meyer und Altschul⁹⁾).

Das schwer lösliche *p*-Nitrobenzoylchlorid wird meist in Ather oder Benzol gelöst verwendet.

Zur Spaltung der *p*-Nitrobenzoylderivate (namentlich auch mit Basen) hat sich Kochen mit (etwa 15 Proz.) Bromwasserstoffsäure bewährt.¹⁰⁾

¹⁾ Am 9, 82 (1887)

²⁾ B 21, 2250 (1888)

³⁾ B 37, 4151 (1904)

⁴⁾ D R P 170587 (1906)

⁵⁾ B 12, 1943 (1879) — Frankland und Hargreaves, Soc 85, 1571 (1904)

⁶⁾ Ann 312, 48 (1900) — Siehe auch D R P 170587 (1906) — Wohl, B 40, 4694 (1907)

⁷⁾ B 21, 2244 (1888) — Soc 67, 591 (1895)

⁸⁾ Ann 316, 37, 333 (1901) — Buchner und Meisenheimer, B 38, 624 (1905) — Emmelings, B 41, 1376 (1908)

⁹⁾ B 26, 2756 (1893)

¹⁰⁾ Jacobs Diss., Berlin 1907, S 18

Zur Identifizierung von aliphatischen Alkoholen empfiehlt Muliken¹⁾ die Darstellung der 3,5-Dinitrobenzoylderivate

Auch die Verwendung von Benzolsulfosaurechlorid²⁾³⁾, welche von Hinsberg angegeben ist, sei hier angeführt

Dasselbe wird, analog der Baumannschen Methode, zur Einwirkung gebracht, oder man setzt der Mischung von Phenol und Benzolsulfochlorid Zinkstaub oder Chlorzink zu und erwärmt⁴⁾

Alkoholische Lösungen sind möglichst zu vermeiden, da der Alkohol bei Gegenwart von Alkali das Benzolsulfochlorid zu heftig angreift, das dann vor Vollendung der gewünschten Reaktion verbraucht wird. Zur Reinigung werden die Niederschläge mit etwas Alkali angerührt, um sie von einem Reste von Benzolsulfochlorid zu befreien, und aus Alkohol umkristallisiert

Diese Ester pflegen in heißem Alkohol, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff leicht, in Äther schwer löslich zu sein⁵⁾. Sie besitzen oftmals ein besonderes Krystallisationsvermögen⁶⁾

Ebenso verwerthbar ist Toluolsulfochlorid. Man arbeitet nach der Baumannschen Methode unter Benutzung von Soda⁷⁾ oder nach der Einhornischen Methode mit Diäthylamin⁸⁾ — Pikrinsäure liefert hierbei Pikrylchlorid

Darstellung der substituierten Benzoesäurederivate und des Benzolsulfosaurechlorids

Parabrombenzoylchlorid. Parabrombenzoesäure wird mit der äquivalenten Menge Phosphorpentachlorid zusammengebracht, das Gemisch erwärmt und nach Austreibung des größten Teiles des dabei entwickelten Chlorwasserstoffs im Vakuum fraktioniert. Smp 42°, Siedep 174° bei 102 mm. Leicht löslich in Benzol und Ligroin.

Parabrombenzoesäureanhydrid entsteht bei einstündigem Erhitzen von 3 Teilen p-brombenzoesäurem Natrium mit 2 Teilen p-brombenzoylchlorid auf 200° — Smp 212°. Fast unlöslich in Äther, Schwefelkohlenstoff und Eisessig, wenig löslich in Benzol, etwas leichter in Chloroform, wozu es gemengt wird.

Orthobrombenzoylchlorid⁹⁾¹⁰⁾, analog seinem Isomeren dar-

¹⁾ A method for the identification of pure organic compounds I, 168 (1904) — J. pr. (2), 69, 449 (1904)

²⁾ B 23, 2962 (1890)

³⁾ Schotten und Schlomann, B 24, 3689 (1891) — Georgescu, B 24, 416 (1891) — D. R. P. 117587 (1901) — Grandmougin und Bodmer, B 41, 610 (1908)

⁴⁾ Schiaparelli, Gazz. 11, 65 (1881) — Krafft und Roos, 26, 2823 (1893) — Hoffter, B 23, 2261 (1895)

⁵⁾ Georgescu, B 24, 416 (1891)

⁶⁾ Manasse, B 30, 669 (1897)

⁷⁾ Ullmann und Loewenthal, Ann. 332, 62 (1904)

⁸⁾ Ullmann und Nádai, B 41, 1872 (1908)

⁹⁾ B 21, 2244 (1888) — Soc. 67, 591 (1895)

¹⁰⁾ B 24, 416 (1891)

gestellt, läßt sich bei Atmospharendruck unzersetzt destillieren. Flüssig, Siedep 241—243°

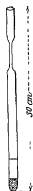
Metanitrobenzoylchlorid erhält man nach Claisen und Thompson¹⁾ durch Mischen von Nitrobenzoesäure mit der allmählich zuzusetzenden äquivalenten Menge Phosphorpentachlorid, Abddestillieren des gebildeten Phosphoroxychlorids und Fraktionieren des Rückstandes im Vakuum. Siedep 183—184° bei 50—55 mm, Smp 34°

Zur Darstellung von Benzolsulfosäurechlorid²⁾ werden äquivalente Mengen benzolsulfonsauren Natriums und Phosphorpentachlorid zusammen erwärmt und nach Beendigung der Reaktion in Wasser gegossen. Das sich abscheidende Öl wäscht man mit Wasser und entfärbt es in atheischer Lösung mit Tierkohle. Siedep 120° bei 10 mm, Smp 14°

Nach dem Verfahren von Hans Meyer³⁾ — Darstellung der Säurechloride mittels Thionylchlorid — sind alle diese Derivate viel leichter zugänglich geworden. Man ist damit in die Lage gesetzt, sich rasch und bequem die verschiedensten Säurechloride rein darzustellen. So kann es gelegentlich von Wert sein, Versuche statt mit halogensubstituierten Benzoylchloriden, mit Anisoylchlorid⁴⁾ oder Veratroylchlorid zu unternehmen, wodurch die Bestimmung der Hydroxylgruppen vermittle der Methoxylzahl ermöglicht wird.

Zur Bereitung des betreffenden Säurechlorids verfährt man folgendermaßen:

Die feingepulverte Säure wird in Mengen von 1—5 g in ein oben verengtes Einschmelzrohr (Fig 194) gebracht und mit der 3- bis 5fachen Menge Thionylchlorid (Siedep 78° C) übergossen. Durch gelindes Anwärmen unterstützt man die Reaktion, die unter stromweisem Entweichen von Salzsäure und Schwefeldioxyd beginnt, und mit der in wenigen Minuten bis höchstens einer Stunde⁵⁾ erfolgten vollständigen Auflösung der Substanz in dem an den senkrecht gestellten Rohrwänden stets wieder kondensierten Thionylchlorid beendet ist. Durch Verstärken der Hitze wird nun vorsichtig der größte Teil des überschüssigen Thionylchlorids verjagt, das Rohr oberhalb der Verengung abgespiengt und mit der Pumpe verbunden. Der Rest des Thionylchlorids wird, indem man das Rohr im Wasserbade erwärmt, leicht durch Absaugen vollständig entfernt, und in der Rohre bleibt das reine Chlorid zurück, auf welches man direkt die zu untersuchende hydroxylhaltige Substanz — eventuell durch ein passendes in-



¹⁾ Claisen und Thompson, B 12, 1043 (1879)

²⁾ Otto, Z f Ch 1866, 106

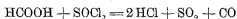
³⁾ M 22, 109, 415, 777 (1901)

⁴⁾ Hierfür Beispiele B 29, 1156 (1896) — Braun und Steindorff, B 38, 3098 (1905) — Rud. Schulze, Diss, Kiel 1906, S 110 — Auwers und Eckardt, Ann 359, 367 (1908) — Scheiber und Brandt, J pr (2) 78, 93 (1908)

⁵⁾ In seltenen Fällen länger (bis 25 Stunden), Bischoff, B 40, 2781 (1907)

differentes Lösungsmittel (Chloroform, Ather, Benzol) verdünnt —, wenn nötig unter Kühlung oder nach Zusatz von Lauge, aufgießen kann

Man kann auch¹⁾ das überschüssige Thionylchlorid mittels Ameisensäure, welche nach der Gleichung



unter Bildung ausschließlich gasförmiger Reaktionsprodukte einwirkt, entfernen

B Analyse der Benzoylderivate.²⁾

In manchen Benzoylprodukten kann man schon durch Elementaranalyse die genaue Zusammensetzung ermitteln, in substituierten Derivaten bestimmt man Halogen, resp. Stickstoff, Schwefel oder Methoxyl

Zur direkten Bestimmung der Benzoesäure hat G. Pum³⁾ ein Verfahren ausgearbeitet

Die Substanz, etwa 0.5 g, wird durch zweistündiges Erhitzen im geschlossenen Rohre mit der zehnfachen Menge konzentrierter, mit Benzoesäure in der Kälte gesättigter Salzsäure verseift. Die Digestion wird im kochenden Wasserbade vorgenommen

Nach 1—2stündigem Stehen wird der Rohinhalt von der Pumpe filtriert, zunächst mit der benzoesäurehaltigen Salzsäure, dann mit einer gesättigten wässrigen Benzoesäurelösung vollständig gewaschen

Der Filtrückstand wird in überschüssiger $\frac{1}{10}$ -Natronlauge gelöst, dann die Benzoesäure durch Übersättigen mit Säure und Zurücktitrieren mit Lauge bestimmt. Als Indikator wird Phenolphthalein verwendet. Die Normalösungen werden auf reine Benzoesäure gestellt

Beim Mischen der beiden Waschflüssigkeiten fällt etwas Benzoesäure aus, und daher wird immer ca. 1 Proz. zu viel gefunden. Man kann diesen konstanten Fehler entweder in Rechnung ziehen, oder dadurch eliminieren, daß man in einem blinden Versuche, unter Benutzung einer gleichen Menge der Waschflüssigkeiten, wie beim Hauptversuche, die Menge der ausgefallenen Benzoesäure bestimmt

Allgemeiner anwendbar ist das Verfahren, in der verseiften Substanz, analog der Destillationsmethode bei Acetylbestimmungen, die mit Wasserdampf übergetriebene Benzoesäure zu titrieren (R. und H. Meyer⁴⁾)

Diese Methode setzt allerdings voraus, daß der zu untersuchende Körper sich durch alkoholische Kalilauge glatt verseifen läßt und

¹⁾ Hans Meyer und Turnau, M 28, 160 (1907)

²⁾ Über Verseifen empfindlicher Benzoylverbindungen siehe auch Wohl, B 36, 4144 (1903)

³⁾ M 12, 438 (1891)

⁴⁾ B 28, 2905 (1895) — R. Meyer und Hartmann, B 38, 3956 (1905)

dabei außer Benzoesäure keine sauren, mit Wasserdämpfen flüchtigen Bestandteile abspaltet

Ca 0.5 g Substanz werden mit 30—50 ccm Alkohol (am besten Methylalkohol) und überschüssigem Atzkalk unter Rückflußkühlung verseift, nach dem Erkalten mit konzentrierter Phosphorsäurelösung oder glasiger Phosphorsäure angesäuert und hierauf nach Fieserius mit Wasserdampf destilliert

Im Anfang läßt man die Destillation langsam gehen und ev. noch durch einen Tropftrichter Alkohol zufließen, damit das Verseifungsprodukt sich allmählich und krystallinisch ausscheidet und keine harzigen Produkte entstehen, welche Benzoesäure einhüllen und ihre Übertreibung erschweren können

Sobald 1—1½ l Wasser ubergangen sind, werden 150 ccm des nun folgenden Destillates gesondert aufgefangen und durch Titration auf Benzoesäure geprüft, und sobald dieselbe nicht mehr nachweisbar ist, die Destillation abgebrochen

Die vereinigten Destillate werden mit einer gemessenen Menge Lauge alkalisch gemacht, und in einer Platin-, Silber- oder Nickelschale auf 100—150 ccm konzentriert, dann kochend zurucktitriert

Als Indikator dient Aurin oder Rosolsäure. Es ist wenn sich der Farbstoff nach 10 Minuten langem Kochen nicht mehr rot färbt, ist alle Kohlensäure vertrieben und die Titration beendet

Die zum Titrieren benutzte $\frac{1}{10}$ -Lauge stellt man auf sublimierte, frisch geschmolzene Benzoesäure

Das Eindampfen hat auf einer Spiritus- oder Benzinkochlampe zu erfolgen, damit keine schweflige oder Schwefelsäure in die Flüssigkeit gelange

F. Schaif¹⁾ zieht es vor, das mit Natronlauge alkalisch gemachte Destillat einzuzengen, die überschüssige Natronlauge durch Einleiten von Kohlendioxyd in Carbonat zu verwandeln und zur Trockne einzudampfen. Aus dem Rückstande erhält man durch Extraktion mit Alkohol das benzoessäure Natrium, das nach dem Abdestillieren des Alkohols bei 110° getrocknet und gewogen wird

Durch Verseifung und direkte Titration hat Vongerichten²⁾ das Benzoylmorphin untersucht

Die Substanz wurde in Methylalkohol gelöst, mit wenig Wasser und 10 ccm Normallauge am Rückflußkühler 2—3 Stunden gekocht, bis eine Probe beim Verdünnen mit Wasser keine Trübung mehr zeigte. Titration mit n-Salzsäure unter Benutzung von Phenolphthalein als Indikator ergab das Vorliegen des Monobenzoylproduktes

Auf dieselbe Art wurde das Dibenzoylpseudomorphin und Tribenzoylmethylpseudomorphin analysiert

Wenn das entacylierte Produkt in Lauge unlöslich ist, kann es abfiltriert, getrocknet und gewogen werden. Das alkalische Filtrat

¹⁾ Diss. Leipzig 1903, S. 29

²⁾ Ann. 294, 215 (1890) — Lockemann und Liesche, Ann. 342, 42 (1905)

wird angesäuert, erschöpfend mit Äther extrahiert und die Benzoesäure im Rückstande gewogen ¹⁾

Spaltung von Benzoylprodukten durch Natriumäthylatlosung, in der Kälte Kueny, Z physiol 14, 341 (1890) — beim Kochen am Rückflußkühler Kiliani und Sautermeister, B 40, 4296 (1907) — mit Natriummethylatlosung Bartsch, Z physiol 19, 342 (1895) — mit Piperidin Auwers und Eckardt, Ann 359, 257 (1908) — Siehe auch S 516

3 Acylierung durch andere Saurereste

Da oftmals die höheren Homologen der Fettsäuren, proportional dem steigenden Kohlenstoffgehalte, infolge höheren Siedepunktes leichter in das hydroxylhaltende Molekül eintreten oder besser kristallisierende Derivate geben, werden gelegentlich

Propionsäureanhydrid, Propionylchlorid, Valeriansäurechlorid, ²⁾

Buttersäureanhydrid, ³⁾ Isobuttersäureanhydrid, Isovaleriansäurechlorid, ⁴⁾ sowie Stearinsäureanhydrid, Stearinsäurechlorid, Palmitinsäurechlorid, Laurinsäurechlorid, Ölsäurechlorid, ⁴⁾

Brenzschleimsäurechlorid, andererseits aber auch

Opiansäure und Phenyllessigsäurechlorid, endlich Chlorkohlen-säureester

zu Acylierungen benutzt

Um zu propionylieren, erhitzt man die Substanz mit überschüssigem Propionsäureanhydrid 2 Stunden lang in der Druckflasche auf 100°

Man kann auch in offenen Gefäßen arbeiten, ⁵⁾ setzt dann aber gewöhnlich zur Einleitung der Reaktion einen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure zu ⁶⁾

Mit Propionylchlorid haben Fortner und Skiaup ⁷⁾, indem sie mit äquimolekularen Mengen arbeiteten, den Schleimsäurediäthylester durch 2stündiges Erhitzen unter Rückfluß auf dem Wasserbade und 24stündiges Stehenlassen bei Zimmertemperatur in das Tetra-propionylderivat verwandelt

Die Propionylbestimmung wurde nach zwei Methoden durchgeführt

1 Titration mit Kalilauge Der Ester wurde mit der zehnfachen Menge absoluten Alkohols übergossen, auf dem Wasserbade unter Rückflußkühlung erwärmt und allmählich etwas mehr als die be-

¹⁾ Scholl, Steinkopf und Kabacznik, B 40, 392 (1907) — Scholl und Holdermann, 41, 2320 (1908)

²⁾ Erdmann, B 31, 357 (1898) — Brühl, B 35, 4037 (1902)

³⁾ Stütz, Ann 218, 260 (1883) — Hemmelmayr, M 23, 162 (1902) — Reychler, Bull Soc Chim Belg 21, 428 (1907) setzt noch Campher-sulfosäure als Katalysator zu

⁴⁾ D R P 182627 (1906)

⁵⁾ Windaus und Hauth, B 39, 4378 (1906)

⁶⁾ Groenewold, Arch 228, 177 (1890)

⁷⁾ M 15, 200 (1894)

rechnete Menge $\frac{1}{10}$ Kalilauge zufließen gelassen. Nach $1\frac{1}{2}$ stündigem Kochen wurde mit $\frac{1}{10}$ Salzsäure angesäuert und zurücktitriert.

2. Wägung des Kaliumpropionats. Der titrierte Kolbengehalt wurde zur Trockne gebracht, viermal mit absolutem Alkohol extrahiert, der Extrakt eingedunstet, bei 130° getrocknet und gewogen.

Derivate der Isobuttersäure können in ähnlicher Weise erhalten werden.

Zur Darstellung von Isobutyrylostruthin erlitzte beispielsweise Jassy¹⁾ je 3 g Ostruthin mit 10 g Isobuttersäureanhydrid 2 Stunden im zugeschmolzenen Rohre auf 150° .

Man gießt das Reaktionsprodukt in Wasser, läßt die anfangs olartige Masse erstarren, wäscht mit warmem Wasser bis zur neutralen Reaktion aus, preßt ab und trocknet zwischen Fießpapier. Dann reinigt man durch Umkrystallisieren aus Alkohol.

Stearinsäureanhydrid haben einmal Beckmann und Pleißner²⁾, Stearinsäurechlorid und Laurinsäurechlorid haben auch Auwers und Berge³⁾, Palmitinsäurechlorid Erdmann⁴⁾ und v. Sobbe⁵⁾ zum Acylieren verwendet.

Mischt man aus 44 Teilen Stearinsäure dargestelltes Chlorid mit 35 Teilen Santalol, so tritt Erwärmung und starke Salzsäureentwicklung ein. Die Reaktion wird auf dem Wasserbade zu Ende geführt, das Reaktionsprodukt mehrere Male mit heißem, 85 proz. Alkohol umgeschieden, und das beim Erkalten ausfallende Öl auf dem Wasserbade getrocknet und filtriert.⁶⁾

Der Opionsäure-*p*-ester ist das einzige krystallisierbare Säurederivat des Rhodins⁷⁾.

Eine allgemein anwendbare Methode, um Saurereste in hydroxyhaltige Substanzen einzuführen, haben Einhorn und Hollandt⁸⁾ angegeben. Ihre Methode fußt auf der Beobachtung von Kempf⁹⁾, daß durch Einwirkung von Phosgen auf Essigsäure Acetylchlorid entsteht. Diese Reaktion vollzieht sich unter Vermittelung von Pyridin schon in der Kälte und läßt sich verallgemeinern. Es entstehen dabei die Säurechloridadditionsprodukte des Pyridins, die in Gegenwart von Phenolen usw. Acylderivate liefern. Man löst den hydroxyhaltigen Körper in Pyridin auf, welches die berechnete Menge derjenigen Säure enthält, deren Alkylverbindung man darstellen will, und fugt zu der kalt gehaltenen Flüssigkeit die berechnete Menge gasförmigen oder in Toluol gelösten Phosgens. Beim Entkochen in

1) Arch. 228, 551 (1890).

2) Ann. 262, 6 (1891).

3) Ann. 332, 201, 203 (1904).

4) B. 81, 356 (1898) — Berge, Diss., Greifswald 1903, S. 24.

5) J. pr. (2), 77, 510 (1908).

6) D. R. P. 182 627 (1900).

7) E. Erdmann, B. 81, 358 (1898).

8) Ann. 301, 100 (1898) — Einhorn und Mettler, B. 35, 3639 (1902).

9) J. pr. (2), 1, 414 (1870).

Wasser scheidet sich das Acylierungsprodukt dann entweder direkt ab, oder es bleibt im Toluol gelöst

Auf diese Art wurden Propionyl-, 1-Butyryl- und 1-Valeryl- β -Naphthol dargestellt — Natürlich kann man auch die fertigen Säurechloride in Pyridinlösung reagieren lassen¹⁾ 2)

Auch mit Chlorkohlensäureester kann man nach diesem Verfahren oder nach Schotten-Baumann acylieren³⁾

Kohlensäureester kann man übrigens¹⁾ auch durch Erhitzen der in Benzol gelösten Substanz mit Chlorkohlensäureester in Gegenwart von Calciumcarbonat⁴⁾ darstellen In diesen Derivaten macht man dann eine Methoxylbestimmung

Über Carbonate und Formylderivate der Phenole siehe die Literatur^{5) 6)}

Mit Phenylessigsäurechlorid arbeitet man nach Art der Schotten-Baumannschen Reaktion, indem man die in verdünnter Kalilauge gelöste Substanz mit überschüssigem Phenylacetylchlorid schüttelt

Die Darstellung erfolgt am besten mittels Thionylchlorid⁷⁾

Brenzschleimsäurechlorid hat Baum⁸⁾ empfohlen, namentlich für die Acylierung mehrwertiger Phenole

Baum bezeichnet die Einführung des Restes der Brenzschleimsäure als Furoylierung

Darstellung des Brenzschleimsäurechlorids

Man erwärmt ein Gewichtsteil Brenzschleimsäure mit der 5fachen Menge Thionylchlorid 1—2 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler Man destilliert die Hauptmenge des Thionylchlorids auf dem Wasserbade und sodann mit freier Flamme ab, das Thermometer steigt rasch von 73° an, und nachdem wenige Kubikzentimeter einer Zwischenfraktion übergegangen sind, die sich durch einmaliges Fraktionieren zerlegen läßt, destilliert bei 173° reines Brenzschleimsäurechlorid Die Ausbeute ist nahezu quantitativ, ebenso wird vom Thionylchlorid wenig mehr als die berechnete Menge verbraucht

Hervorzuheben wäre noch die stark aggressive Wirkung des Brenzschleimsäurechlorids Es wirkt namentlich auf die Schleimhaut der Augen in weit heftigerer Weise als Benzoylchlorid, so daß man nur unter einem gut wirkenden Abzuge damit arbeiten kann

Beispiel Difuroylhesorcin

¹⁾ Syniewski, B 28, 1875 (1895) — Weidel, M 19, 229, (1898) — Rosauer, M 19, 557 (1898) — Kaufler, 21, 994 (1900)

²⁾ Erdmann, J pr (2), 56, 43 (1897)

³⁾ Claisen, B 27, 3182 (1894) — E Fischer, B 41, 2875 (1908)

⁴⁾ Weniger gut ist Alkalicarbonat, das auf die gebildeten Ester verseifend wirken kann

⁵⁾ Erdmann, B 31, 356 (1898)

⁶⁾ Hinsberg, B 23, 2962 (1890)

⁷⁾ Hans Meyer, M 22, 427 (1901)

⁸⁾ Das, Berlin 1903 — B 37, 2949 (1904)

Um Verharzung durch Alkali zu vermeiden, wird die Furoylierung in Pyridinlösung vorgenommen. 1 Teil Resorcin wird in der 5fachen Menge Pyridin gelöst und die berechnete Menge Saurechlorid tropfenweise unter guter Kühlung zugegeben.

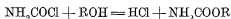
Beim Eingießen der Pyridinlösung in Wasser scheidet sich der Körper als Öl aus, das bald krystallinisch erstarrt. Die Ausbeute an Rohprodukt ist quantitativ. Aus heißem Alkohol umkrystallisiert bildet es farblose, rechteckige, perlmutteigglänzende Tafeln vom Schmelzpunkte 128—129°. Es ist unloslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in Äther. Durch 2stündiges Erhitzen mit Barytwasser wird es, allerdings unter schwacher Braunfärbung, in die Komponenten gespalten.

Die Spaltung der Furoylderivate gelingt überhaupt immer durch Kochen mit Barytwasser¹⁾.

In der Regel wird die Furoylierung (wo keine Schädigung des Hydroxyderivates durch Alkali zu befürchten ist) nach Schotten-Baumann bewirkt.

4 Darstellung von Urethanen mittels Harnstoffchlorid.

Mit Harnstoffchlorid reagieren nach Gattermann²⁾ hydroxylhaltige Körper nach der Gleichung



unter Bildung der schon krystallisierenden Urethane.

Man läßt am besten molekulare Mengen der Komponenten in ätherischer Lösung aufeinander einwirken. Die Reaktion verläuft meist schon beim Stehen bei Zimmertemperatur quantitativ, nur bei mehrwertigen Phenolen ist schwaches Erwärmen nötig.

In dem Reaktionsprodukte wird der Stickstoff am Besten als Ammoniak bestimmt.

Ein größerer Überschuß an Saurechlorid ist zu vermeiden, weil er zur Bildung von Allophansäureestern



führen konnte.

Darstellung von Harnstoffchlorid³⁾

30 g Salmiak werden in einem 4 cm weiten, 60 cm langen Glasrohr im Luftbade auf etwa 400° erhitzt und ein kräftiger Strom durch Schwefelsäure getrockneten Phosgens darübergeleitet. Das Harnstoffchlorid destilliert dann als farblose Flüssigkeit von sehr stechendem Geruche über, die zuweilen zu zolllangen, breiten Nadeln vom

¹⁾ Jaffé und Cohn, B 20, 2312 (1887).

²⁾ Ann 244, 38 (1888). — Siehe auch Erdmann, B 35, 1860 (1902).

³⁾ Gattermann und G Schmidt, B 20, 858 (1887). — Gattermann, Ann 244, 30 (1888).

Schmelzpunkt 50° erstarrt. Das Chlorid verflüchtigt sich schon bei 61—62° und polymerisiert sich bei längerem Stehen unter Abspaltung von Salzsäure zu Cyamelid, aus welchem letzterem Grunde es sich empfiehlt, dasselbe nach seiner Darstellung unmittelbar weiter zu verarbeiten. An feuchter Luft sowie mit Wasser setzt es sich zu Kohlensäure und Salmiak um. Direktes Sonnenlicht ist bei der Darstellung auszuschließen.

Nach Kauffmann¹⁾ braucht man das höchst lastige Phosgen nicht zu isolieren, man leitet vielmehr das rohe, nach Erdmann²⁾ bereitete Gas durch mehrere mit konzentrierter Schwefelsäure beschuckte Waschflaschen, welche das mitgebildete Sulfurylchlorid und Schwefelsäureanhydrid zurückhalten, dann direkt über den Salmiak.

Darstellung der Phosgenlösung nach Erdmann

100 ccm Tetrachlorkohlenstoff werden in einem Rundkolben von 300 ccm Inhalt im kochenden Wasserbade zum lebhaften Sieden er-

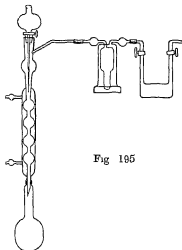


Fig. 195

hitzt und aus einem Tropftrichter mit zur Spitze ausgezogenem Hals 120 ccm 80prozentiges Öl in der durch bestehende Zeichnung (Fig. 195) erläuterten Weise so zugegeben, daß jeder Tropfen des Anhydrids zuerst in dem senkrecht stehenden Kugelkühler mit den aufsteigenden Dämpfen des Tetrachlors in innige Berührung gelangt und dann erst in das Siedegefäß herabfällt. Das in regelmäßigem Strome entwickelte Phosgen wird in ganz aus Glas geblasenen Waschflaschen mit wenig konzentrierter Schwefelsäure gewaschen, um die Dämpfe von Schwefelsäureanhydrid und Pyrosulfurylchlorid zurückzuhalten.

Auch substituierte Harnstoffchloride haben in vielen Fällen gute Dienste geleistet. So ist nach Erdmann und Huth³⁾ das Diphenylharnstoffchlorid



¹⁾ Ann. 844, 70 (1905)

²⁾ B. 26, 1993 (1893)

³⁾ J. pr. (2), 58, 45 (1890), (2), 56, 7 (1897)

speziell für Rhodinol- (Geraniol-) Bestimmungen sehr geeignet. Ebenso bewahrt sich dasselbe für die Charakterisierung des Furfuralkohols (Erdmann¹⁾). Man erhitzt 5 g Furfuralkohol mit 11,5 g Diphenylharnstoffchlorid und 6,5 g Pyridin eine Stunde lang im kochenden Wasserbade, trägt in heißes Wasser ein und läßt erkalten. Die ausgeschiedene Krystallmasse wird aus Alkohol und Ligroin gereinigt. — Das Nerol wird gleichfalls als Diphenylcarbaminsäureester charakterisiert.²⁾

Darstellung des Diphenylharnstoffchlorids

250 g Diphenylamin werden in 700 cm Chloroform gelöst und 120 cm wasserfreies Pyridin zugegeben. Diese Mischung kühlt man in einem Kolben auf 0° ab und leitet 147 g Phosgen ein. Nach 5—6stündigem Stehen destilliert man das Chloroform aus dem Wasserbade ab und krystallisiert den Rückstand aus 1500 cm Weingeist um. Man erhält 300 g krystallisiertes Carbaminsäurechlorid, in der Mutterlauge bleibt hierbei salzsaures Pyridin. Nach nochmaligem Umkrystallisieren aus einem Liter Weingeist ist das Diphenylcarbaminsäurechlorid rein und zeigt den Schmelzpunkt 84°.

Nach Herzog³⁾ ist das Diphenylharnstoffchlorid übrigens ganz allgemein ein ausgezeichnetes Reagens für Phenole und deren Derivate, mit Ausnahme der freien Phenolcarbonsäuren.⁴⁾

Das betreffende Phenol wird mit der vierfachen Menge Pyridin und der molekularen Gewichtsmenge Diphenylharnstoffchlorid im Kolben mit Steigrohr eine Stunde lang in siedendem Wasser erhitzt, darauf die Lösung unter Umrühren in Wasser gegossen, wobei sich ein röthlicher, mehr oder weniger verschmierter Krystallbrei ausscheidet. Nach dem Abgießen des Wassers und oberflächlichem Trocknen der Krystallmasse wird diese aus Ligroin, bei hochmolekularen Substanzen aus Alkohol, umkrystallisiert.

Löst man Diphenylharnstoffchlorid ohne Phenolzusatz in Pyridin, so bildet sich, namentlich rasch bei Belichtung, ein Additionsprodukt, Diphenylharnstoffchloridpyridin, das sich unter lebhafter Rotfärbung der ganzen Masse in Krystallen ausscheidet, und das aus wasserfreiem Alkohol-Ather in anfangs farblosen, sich leicht wieder rotenden, bei 105—110° schmelzenden Nadeln erhalten werden kann. Dieses Zwischenprodukt gibt mit Phenolen die entsprechenden Uriethane in besserer Ausbeute und reiner als Diphenylharnstoffchlorid selbst, doch wird seine Isolierung im allgemeinen nicht notwendig sein.

Zur Verseifung der Uriethane erhitzt man in einer Druckflasche zwei Stunden lang im kochenden Wasserbade mit alkoholischer Kalilauge, treibt das entstandene Diphenylamin mit Wasserdampf über,

¹⁾ B 35, 1851 (1902). — Caryophyllin Herzog, B d pharm Ges 1905, 121.

²⁾ Hesse und Zeitschel, J pr (2), 66, 502 (1902). — Soden und Treff, B 33, 908 (1908).

³⁾ B 40, 1831 (1907).

⁴⁾ Herzog und Hähnel, B 41, 637 (1908). — Arch 246, 411 (1908).

übersättigt mit Säure und erhält so das reine Phenol, das dann auch wieder durch Destillation mit Wasserdampf oder Ausschütteln isoliert wird.

Zur Identifizierung von Phenolen genügen Zehntelgramme der Substanz, da die Ausbeute eine vorzügliche zu sein pflegt.

Mit Säuren liefert Diphenylaminstoffchlorid diphenylierte Säureamide (Herzog und Hâncu, a a O).

Die Analyse der Diphenylurethane gibt namentlich bei hochmolekularen Phenolen keinen sicheren Aufschluß über die Zusammensetzung des Körper, so zeigen z. B. Resorcin- und Phloroglucin-Diphenylurethan im Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffgehalte nur um Zehntelprozente differierende Werte.

Nach Herzog und Hâncu¹⁾ kann man aber auf die Tatsache, daß das Diphenylamin in Wasser vollkommen unlöslich ist, eine quantitative Spaltungsmethode dieser Substanzen aufbauen. Etwa ein Gramm des Urethans und 8 ccm Alkohol werden mit einem Überschuß von Kalilauge, wie weiter oben angegeben, verseift, darauf das Produkt in einen Destillationskolben gegossen und die Druckflasche zweimal mit je 2 ccm Alkohol nachgespült.

Die nun folgende Wasserdampfdestillation wird so langsam ausgeführt, daß die milchige, mit Diphenylamin beladene Flüssigkeit nur tropfenweise übergeht. Sobald das Destillat klar abläuft, wird zum Hinüberreiben der schon im Kühlbehälter erstarrten Substanz durch heiße Wasserdämpfe das Kühlwasser abgestellt.

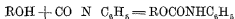
Nach ein bis höchstens zwei Tagen hat sich das gewonnene Diphenylamin vollkommen klar abgesetzt und wird auf einem bei 30° getrockneten und gewogenen Filter gesammelt, wieder bei 30° getrocknet und gewogen.

Die erhaltene Menge Diphenylamin, durch den Faktor 0,94 dividiert, gibt das entsprechende Gewicht an Hydroxyl.

Man erhält in der Regel etwas zuviel, bis etwa 1 Proz. des Hydroxylwertes, manchmal aber auch um den entsprechenden Betrag zu wenig.

5 Bestimmung der Hydroxylgruppe durch Phenylisocyanat²⁾

Durch Einwirkung molekularer Mengen von Phenylisocyanat auf Hydroxylderivate entstehen Phenylcarbaminsäureester³⁾ nach der Gleichung



¹⁾ B 41, 638 (1908).

²⁾ Siehe auch S. 318.

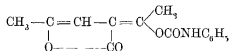
³⁾ Hofmann, Ann 74, 3 (1850) — B 18, 518 (1885) — Snape, B 18, 2428 (1885) — W. Wislicenus, Ann 808, 233 (1890) — Knorr, Ann 808, 141 (1898) — Dieckmann, Hoppe und Stein, B 37, 4627 (1904) — Sack und Tollens, B 87, 4108 (1904) — Heinr. Goldschmidt, B 38, 1096 (1906) — Michael, B 38, 23 (1905) — Dieckmann und Breest, B 39, 3052 (1906).

Oft findet die Reaktion schon bei gewöhnlicher Temperatur statt, in der Regel aber erhitzt man die berechneten Mengen der Komponenten im Kolbchen auf vorgewärmtem Sandbade rasch zum Sieden. Die eingetretene Reaktion wird unter Schütteln und geringem Erwärmen zu Ende geführt ¹⁾

Mehrwertige Phenole werden 10—16 Stunden im Einschlußrohre erhitzt (Snape) ²⁾. Körper, welche bei dieser Temperatur Wasser abspalten, zersetzen das Phenylisocyanat in Kohlendioxyd und Carbamid ³⁾

Auch beim Kochen im offenen Kolbchen ist, zur Vermeidung der Bildung größerer Mengen von Diphenylharnstoff, die Dauer des Erhitzens tunlichst abzukürzen. Aus der zu einem weißen Brei erstarrten Masse entfernt man durch wenig absoluten Ather — gewöhnlich noch besser durch Benzol — etwas unangereagtes Phenylisocyanat, wäscht nach dem Verjagen des Athers oder Benzols mit kaltem Wasser und krystallisiert aus Alkohol, Essigester oder Ather-Petroleumather um, wobei der schwerlösliche Diphenylharnstoff zurückbleibt.

Manche Urethane vertragen weder Erhitzung noch Umkrystallisieren aus hydroxylhaltigen Medien. So wird das von Knorr beschriebene Urethan



sowohl beim Schmelzen, als auch beim Kochen mit Alkohol gespalten, wird aber unverändert aus siedendem Benzol oder Ather zurückgehalten ⁴⁾

Treten elektronegative Gruppen substituierend in den Hydroxylkörper ein, so nimmt die Reaktionsfähigkeit ab oder erlischt ganz.

So gibt Pikrinsäure selbst bei 180° unter Druck keinen Carbaminsäureester ⁵⁾ und ebensowenig reagiert Triphenylcarbinol ⁶⁾

Maquenne ⁷⁾ arbeitet in Pyridinlösung. Die auf diese Art dargestellten Urethane der Zuckerkanten können zu quantitativen Bestimmung der letzteren durch Wägung des Derivates dienen ⁸⁾

Auch für die Reindarstellung von Alkoholen sind die Phenylurethane geeignet ⁹⁾

¹⁾ Tesmer, B 18, 960 (1885)

²⁾ B 18, 2428 (1885)

³⁾ Beckmann, Ann 292, 16 (1896)

⁴⁾ Ann 303, 141 (1899)

⁵⁾ Gumpert, J pr (2), 31, 119 (1885), (2), 32, 278 (1885)

⁶⁾ Knoevenagel, Ann 297, 141 (1897)

⁷⁾ Bull (3), 31, 854 (1904)

⁸⁾ Bull (3), 31, 430, 433 (1904)

⁹⁾ Bloch, Bull (3), 31, 49 (1904)

Über Einwirkung von Phenylisocyanat auf Pyridone B 23, 272 (1890)

Über einen Fall von anormaler Wirkung Eckart, Arch 229, 369 (1891)

Über „Aktivierung“ des Phenylisocyanats mit einer Spur Alkali (Natriumacetat) siehe Dieckmann, Hoppe und Stein, B 37, 3370, 4627 (1904)

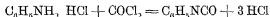
Darstellung von Phenylisocyanat (H Goldschmidt)¹⁾

Je 15 g kauflicher Phenylurethans werden in kleinen Retorten mit dem doppelten Gewichte Phosphorpentoxyd gemengt. Die Mischung wird mit der leuchtenden Flamme des Bunsenbrenners erhitzt und das Destillat mehrerer Portionen in einem Fraktionierkolben aufgefangen. Einmaliges Destillieren genügt, um ein reines Präparat zu erzielen (Siedep 162—163°)

Die Ausbeute beträgt 52—53 Proz

Michael²⁾ destilliert je 50 g Phenylurethan mit 30 g Phosphorpentoxyd bei 100 mm (140—170°) aus einem Metallbade

Nach einem patentierten Verfahren³⁾ kann man zweckmäßig auch folgendermaßen vorgehen. 13 Teile trockenes Anilinchlorhydrat werden mit 11 Teilen Phosgen, welche in 40 Teilen Benzol gelöst sind, unter Druck auf 120° erhitzt. Man bläst die nach der Gleichung



entstandene Salzsäure ab und destilliert dann

Zunächst geht das Benzol mit noch viel Salzsäure und überschüssigem Phosgen über, dann steigt das Thermometer rasch, worauf bei 166° das Phenylisocyanat überdestilliert. Durch nochmalige Destillation wird es vollkommen rein gewonnen. Aus salzsaurem p-Phenetidin und Phosgen erhält man auf ähnliche Weise das p-Athoxyphenylisocyanat $C_6H_4O C_6H_4 NCO$

Gleich dem Phenylisocyanat liefert auch das, wie später⁴⁾ ausgeführt wird, für die Abscheidung von Aminokörpern wichtige

6. α -Naphthylisocyanat

mit den Alkoholen Verbindungen, die in gewissen Fällen zur Identifizierung der letzteren dienen können. Die Methode ist namentlich dann zu empfehlen, wenn die Derivate des Phenylisocyanates nicht kristallisiert erhalten werden können. Ein Nachteil des Verfahrens scheint darin zu liegen, daß die Naphthylidderivate bei der Elementar-

¹⁾ B 25, 2578, Ann (1892)

²⁾ B 38, 22 (1905)

³⁾ D R P 133 760 (1902)

⁴⁾ Siehe S 769

analyse Schwierigkeiten machen, und wesentlich zu niedrige Kohlenstoffwerte liefern ¹⁾

Zur Darstellung²⁾ der Naphthylurethane läßt man das Gemisch der Komponenten entweder einige Tage lang stehen, oder erhitzt einige Stunden lang auf dem Wasserbade. Die Derivate pflegen erst nach einiger Zeit zu kristallisieren, und können dann aus verdünntem Methyl- oder Äthylalkohol umkristallisiert werden. Das Gemisch von Isocyanat und Terpeneol war selbst nach 6 Tagen noch nicht fest geworden, man unterwarf deshalb die obige Masse der Einwirkung eines Dampfstromes, und behandelte den festen Rückstand mit siedendem Petroläther. Schließlich wurde aus verdünntem Alkohol umkristallisiert.

Naphthylisocyanat haben Willstätter und Hocheder³⁾ auch zur Charakterisierung des Phytols benutzt.

Als Nebenprodukt entstand bei 281—282° schmelzender Dinaphthylharnstoff.

7 Carboxathylisocyanat $\text{OC NCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ ⁴⁾

Darstellung von Carboxathylisocyanat: 60 g Urethan werden in 1 l absolutem Äther gelöst und 29 g Natriumdraht hinzugefügt. Zur Einleitung der Reaktion wird die Mischung, welche mit einem gut wirkenden, mit Chlorcalciumrohr verschlossenen Rückflußkühler versehen ist, in ein Gefäß mit warmem Wasser gestellt. Nach kurzer Zeit beginnt die Wasserstoffentwicklung, und die Umwandlung des Natriums vollzieht sich sehr energisch. Nach etwa 2—3 Stunden hat sich ein großer Teil des Metalls gelöst und in eine weiße, gequollene Masse verwandelt. Zu dieser läßt man 140 g Chlorkohlensäureester langsam und sehr vorsichtig hinzufließen, wobei der Niederschlag unter starker Erwärmung pulverige Beschaffenheit annimmt, und das noch unangegriffene Metall aufgelöst wird. Nachdem der Ester eingetragen ist, überläßt man das Gemisch noch einige Stunden sich selbst, filtriert dann, wascht den Niederschlag mit Äther aus und destilliert den letzteren ab.

Das zurückbleibende Öl, 127 g, wird im Vakuum fraktioniert, wobei unter 12 mm Druck nach einem Vorlaufe von ca. 18 g, der hauptsächlich aus unverändertem Urethan besteht zwischen 143—147° die Hauptmenge übergeht. Bei nochmaligem Fraktionieren unter 12 mm erhält man 100 g bei 146—147° siedenden Stickstofftricarbonsäureester.

50 g desselben werden mit etwa der doppelten Menge Phosphorperoxyd gut gemischt, und in einem geräumigen Fraktionierkolben

¹⁾ Rouie, Bertrand Fils, *Berichte* II, 5, 49 (1907).

²⁾ Bericht von Schimmel & Co., 1906, II, 38.

³⁾ Ann. 354, 253 (1907).

⁴⁾ Diels, B. 86, 740 (1903). — Diels und Wolf, B. 39, 686 (1906). — Jacoby, Diss., Berlin 1907. — Diels und Jacoby, B. 41, 2397 (1908).

in einem Bade auf ca 120° erhitzt. Bei dieser Temperatur tritt unter lebhafter Gasentwicklung Reaktion ein, und das entstehende Isocyanat destilliert als farblose Flüssigkeit in die durch eine Kaltmischung gut gekühlte und vor der Luftfeuchtigkeit gut geschützte Vorlage. Sobald kein Äthylen mehr entweicht, was man leicht durch Anzünden des Gases während der Reaktion erkennen kann, unterbricht man den Versuch und reinigt das in der Vorlage befindliche Reaktionsprodukt durch eine zweite Destillation, wobei nahezu die ganze Menge konstant bei 115—116° übergeht. Die Ausbeute an diesem analysenreinen Produkte beträgt 8 g.

Das Carboxathylisocyanat ist eine wasserhelle, ziemlich bewegliche Flüssigkeit, von charakteristischem, sehr stechendem Geruche.

Gegen Wasser ist Carboxathylisocyanat äußerst empfindlich. Schon kurzes Stehen an feuchter Luft genügt, um es unter Abscheidung eines krystallinischen Produktes zu zersetzen. Dieses ist identisch mit dem bei 107° schmelzenden Carbonyldiurethan. Nachdem das Isocyanat (1 Molekul) zuerst 1 Molekul Wasser unter Bildung von Urethan aufgenommen hat, addiert dieses ein zweites Molekul Carboxathylisocyanat.

Etwas weniger heftig, aber meist sehr glatt reagiert Carboxathylisocyanat mit Alkoholen und Phenolen. Diese Reaktion ist um so mehr den anderen Hilfsmitteln zur Hydroxylbestimmung als gleichwertig an die Seite zu stellen, da sie durch ihren einfachen und glatten Verlauf keinerlei Schwierigkeiten bietet, und dabei gleichzeitig ausgezeichnete Ausbeuten zu erzielen sind.

Der zu prüfende Körper wird meist in einem indifferenten Lösungsmittel aufgelöst und mit dem Carboxathylisocyanat, von dem zur Erzielung besserer Ausbeuten ein kleiner Überschuß angewendet wird, zusammengebracht. Man überläßt das Gemisch sich selbst oder führt die Reaktion durch schwaches Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende. Die Beendigung der Umsetzung wird durch das völlige Verschwinden des charakteristischen stechenden Geruchs angezeigt. Das Additionsprodukt fällt dann von selbst aus, oder es wird durch Abdunsten des Lösungsmittels isoliert. Bei dieser Reaktion mit Alkoholen und Phenolen entstehen die zum Teile sehr schon krystallisierenden gemischten Ester der Iminodicarbonsäure



Diese Derivate können mittels der Zeiselschen Äthoxybestimmungsmethode bequem analysiert werden.

8 Alkylierung der Hydroxylgruppe ¹⁾

Der Hydroxylwasserstoff der Phenole und pimarischen Alkohole läßt sich alkylieren und in den so entstehenden Äthern kann

¹⁾ Siehe S. 476 ff.

man nach Zeisel die Zahl der eingetretenen Alkylgruppen ermitteln

Da die Phenoläther sich in der Regel nicht durch Alkalien verseifen lassen, ist dadurch meist auch die Möglichkeit gegeben, in Oxy-sauren Carboxyl- und Hydroxylgruppe zu unterscheiden

9 Benzoylierung der Hydroxylgruppe.¹⁾

Siehe hierüber S 483

Das dargestellte Produkt wird der Elementaranalyse unterworfen, bzw. bei Nitrobenzylderivaten eine Stickstoff- oder Nitrobestimmung vorgenommen

10 Einwirkung von Natriumamid siehe S 468

11 Darstellung von Dinitrophenyläthern (Willgerodt)²⁾

Die leichte Beweglichkeit des Chlors im 1-Chlor-2,4-Dinitrobenzol ermöglicht die Bildung der verschiedenen Dinitrophenyläther. Man löst das Chlordinitrobenzol in der betreffenden Alkoholart auf, setzt auf je 1 g desselben 0,25 g Atzkali (in dem gleichen Alkohol gelöst) zu und erwärmt, falls notwendig, zur Beendigung der Reaktion. Die Kalilösung bereitet man so, daß man das Atzkali zuerst in Wasser löst und dann mit der gleichen Alkoholmenge versetzt.

Phenole löst Landau³⁾ in Natronlauge, gibt etwas mehr als die berechnete Menge Chlordinitrobenzol zu und schüttelt.

12. Quantitative Bestimmung von Hydroxylgruppen mit Hilfe magnesiumorganischer Verbindungen nach Zerewitinoff

Nachdem schon Hibbert und Sudborough⁴⁾ die Tschugaeffsche Reaktion⁵⁾ zu einer quantitativen auszugestalten versucht hatten, ist von Zerewitinoff⁶⁾ ein recht allgemein anwendbares Verfahren ausgearbeitet worden.

Als Lösungsmittel für die magnesiumorganische Verbindung und für die zu untersuchende Substanz kann man Äthyläther nicht gebrauchen, da seine Dampfspannung sich selbst bei unbedeutenden Temperaturschwankungen merklich verändert, was natürlich auch die Resultate der Bestimmungen stark beeinträchtigt. Aus diesem Grunde wird, dem Vorschlage Hibberts und Sudboroughs folgend, der

¹⁾ Siehe auch Haase und Wolfenstein, B 37, 3231 (1904)

²⁾ B 12, 762 (1879), siehe auch Vongerichten, Ann 294, 215 (1896) — Werner, B 29, 1131, 1156 (1896) — D R P 75071 (1894) — D R P 76504 (1894)

³⁾ Diss., Zürich 1905, S 24

⁴⁾ Proc 19, 285 (1904) — B 35, 3912 (1902)

⁵⁾ Siehe S 459

⁶⁾ B 40, 2023 (1907), 41, 2233 (1908) — Windaus, B 41, 618 (1908)

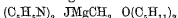
hochsiedende Amylather, dessen Dampfspannung bei gewöhnlicher Temperatur vernachlässigt werden kann, als Lösungsmittel benutzt.

Man bekommt hierbei befriedigende Resultate, aber es löst sich nur eine relativ kleine Zahl der in Frage kommenden Substanzen in diesem Medium auf.

Weit allgemeiner anwendbar erwies sich das Pyridin.

Das käufliche Präparat wird mit Bariumoxyd getrocknet, unter Feuchtigkeitsabschluß destilliert und in gut verschlossenen hohen¹⁾ Flaschen über Bariumoxyd aufgehoben.

Es bildet mit magnesiumorganischen Verbindungen Komplexe, etwa von der Zusammensetzung



die beim Zusammentreffen mit hydroxylhaltigen Substanzen ganz ebenso wie das freie CH_3MgJ reagieren — Nur bei längerem Stehen oder Erhitzen reagiert auch das Pyridin unter Gasentwicklung mit.

Zur Herstellung von Methylmagnesiumjodid werden 100 g ganz trockener, über Natrium destillierter Amylather,²⁾ 9.6 g Magnesiumband und 35.5 g trockenes Methyljodid in Arbeit genommen und einige Jodkrystalle hinzugefügt. Die Reaktion beginnt von selbst, sollte sie aber nach einiger Zeit noch nicht eintreten, so wird die Mischung schwach erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion erhitzt man die Ingredienzien noch 1—2 Stunden unter Rückfluß auf einem stark siedenden Wasserbade und darauf noch einige Zeit mit absteigendem Kühler, um das nicht in Reaktion getretene Methyljodid zu entfernen, dies ist wegen der beträchtlichen Dampfspannung des Methyljodids von Wichtigkeit. Die gewonnene magnesiumorganische Verbindung kann in einer gut verkorkten, mit Paraffin übergossenen Flasche längere Zeit (3—4 Wochen) ohne Veränderung aufbewahrt werden.

Die Bestimmung selbst wird in einem Apparate (Fig. 196) ausgeführt, der im wesentlichen aus 2 Teilen besteht: 1. aus einem Gefaß A, in welchem sich die Reaktion zwischen CH_3MgJ und der zu untersuchenden Substanz abspielt, und 2. aus einem Apparate, der nach dem Typus des Lungenchen Nitrometers hergestellt ist, und in dem das entweichende Gas gemessen wird.

Damit richtige Resultate erhalten werden, müssen alle Apparate und Reagenzien vollkommen trocken sein. Das Gefaß A wird zweckmäßig dadurch getrocknet, daß man etwa 15 Minuten einen trockenen Luftstrom durch dasselbe hindurchstromen läßt.

Das Gefaß A wird in der Klammer des Stativs in vertikaler Lage befestigt, und durch einen Trichter (Fig. 197) wird die zu untersuchende Substanz aus einem kleinen Reagensglaschen eingeführt. Das

¹⁾ Damit beim Ausgießen des Pyridins kein Bariumhydroxyd mit herausgelangt, was sorgfältig vermieden werden muß.

²⁾ Käufliches Produkt.

Gewicht der angewandten Substanz beträgt in der Regel (je nach dem Molekulargewichte des Körpers und nach der Hydroxylzahl) 0,03—0,2 g. Durch denselben Trichter wird das Lösungsmittel (ca. 15 cm) eingebracht und durch einen Überschuß des letzteren die am Trichter haften gebliebene Substanz in das Gefäß A hineingespült. Wird hierbei Pyridin genommen, so muß die Entfaltung möglichst rasch erfolgen, da sonst Feuchtigkeit aus der Luft absorbiert werden könnte. Nachdem man den Trichter herausgenommen und das Gefäß A mit einem Pfropfen geschlossen hat, bringt man durch vorsichtiges Umschütteln die Substanz in Lösung. Danach stellt man das Gefäß A schief auf, und zwar so, daß die Lösung nicht in die Kugel C hinein kommen kann. Mit Hilfe des Fig. 198 abgebildeten Trichters werden in Kugel C etwa 5 cm der magnesiumorganischen Verbindung (in Lösung) eingegossen. Darauf verschließt man das Gefäß A fest mit einem Kautschukpfropfen, der mit Hilfe des Gasableitungsrohres d und des Kautschukschlauches mit dem Meßapparate in Verbindung steht. Um die Temperatur in Gefäß A einzustellen, benutzt man das Wasserbad D, in dem man dieselbe Temperatur einhält, wie in der ebenfalls mit Wasser gefüllten

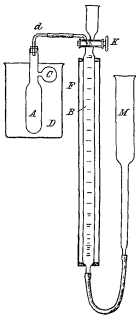


Fig. 196

Hülse F, innerhalb 10 Minuten wird die Temperatur konstant. Während dieser Zeit fällt gewöhnlich der Druck im Gefäß A, wohl infolge einer geringen Sauerstoffabsorption durch die magnesiumorganische Verbindung. Um in dem Apparate den Atmosphärendruck wiederherzustellen, nimmt man einfach für einen Augenblick den Zweifelhahn K heraus und setzt ihn sofort wieder ein. Darauf bringt man mit Hilfe des Hahnes K die Rohre B mit der Außenluft in Verbindung, hebt dann den mit Quecksilber gefüllten Trichter M, bis letzteres alle Luft aus B verdrängt hat und bis es dicht an die Öffnung des Hahnes steigt, dreht dann den Hahn um 90°, senkt den Trichter M und befestigt ihn in einer Stativklammer. Sobald der Apparat in solche Lage gebracht ist, vermischt man, ohne weiter zu zögern (um weitere Absorption von Sauerstoff durch die magnesiumorganische Verbindung zu verhüten), das Methylmagnesiumjodid mit der Lösung der zu untersuchenden Substanz. Dazu nimmt man (am bequemsten mit der linken Hand) das Gefäß A und läßt,



Fig. 197 u. 198

indem man es schief hält, die magnesiumorganische Verbindung aus der Kugel C in das Gefäß A hinüberfließen zugleich dreht man (mit der rechten Hand) den Hahn K so um, daß das Gefäß A mit B in Verbindung tritt. Bei starkem Schütteln des Gefäßes A erfolgt lebhafte Gasausscheidung, und das Quecksilber in B sinkt in raschem Tempo. Sobald das Quecksilber langsam zu fallen beginnt, und das Gasvolumen aufhört, sich zu vergrößern, setzt man das Gefäß A wieder in das Wasserbad zur Einstellung der ursprünglichen Temperatur, wozu etwa 5—7 Minuten erforderlich sind. Hierbei sinkt die Temperatur, und es findet infolgedessen Volumkontraktion statt. Wird hierbei Pyridin als Lösungsmittel verwendet, so muß man diese Kontraktion sorgfältig verfolgen und, sobald sie aufhört, sofort die Ablesung des Volumens vornehmen, da sonst in der Regel stetiges, wenn auch langsames Ansteigen des Gasvolumens erfolgt. Man soll deshalb immer das Minimum des Gasvolumens notieren und dasselbe der weiteren Berechnung zugrunde legen. Falls Amylather angewendet wird, erfolgt keine Volumvergrößerung, und das Gasvolumen ändert sich nicht mehr, wenn die Temperatur einmal konstant geworden ist.

Gleichzeitig mit der Volumbestimmung werden auch die Temperatur des Gases und der Barometerstand notiert. Wird Pyridin gebraucht, so ziehe man vom beobachteten Barometerstand 16 mm ab, die der Dampfspannung des Pyridins bei 18° entsprechen. Das erhaltene Gasvolumen wird auf 0° und 760 mm Druck reduziert.

Der Prozentgehalt an Hydroxylgruppen wird nach der Formel

$$x = (\% \text{ OH}) = \frac{0.000719 \cdot V \cdot 17 \cdot 100}{10 \cdot S} = 0.0764 \frac{V}{S}$$

berechnet, in welcher 0.000719 das Gewicht von 1 cem Methan bei 0° und 760 mm bedeutet, 16 das Molekulargewicht von CH_4 , 17 dasjenige von OH, V das Volumen des ausgeschiedenen Methans auf 0° und 760 mm reduziert und in Kubikzentimetern ausgedrückt, S das Gewicht der zu untersuchenden Substanz in Gramm.

Bei krystallwasserhaltigen Substanzen reagieren beide Wasserstoffatome des Wassers, und müssen entsprechend in Rechnung gestellt werden.

Die Formel lautet in diesem Falle

$$x = (\% \text{ H}) = \frac{V \cdot 0.000719 \cdot 100}{16 \cdot S} = 0.00449 \frac{V}{S}$$

Wenn man die Bestimmung in der Atmosphäre eines indifferenten Gases ausführen will, was aber kaum jemals notwendig sein wird, so wird das Gefäß A (Fig. 196) mit einem seitlich angebrachten Rohre versehen, das beinahe bis zum Boden von A reicht und durch das der Apparat mit sorgfältig getrocknetem Gas gefüllt wird. Methan ist hierbei dem Stickstoff vorzuziehen, da letzterer verhältnis-

mäßig schwieriger in absolut reinem Zustande, ohne Beimengung von Stickstoffoxyden, zu erhalten ist

Recht bequem erscheint die Anwendung der Methode zur Bestimmung der Hydroxyle in Säuren. Kombiniert man nämlich die Resultate der Hydroxylbestimmung mit den Ergebnissen der Titration, so erhält man sofort alle Daten zur Berechnung der Basizität (Carboxylzahl) und der Atomigkeit (Carboxyl- + Alkoholhydroxylzahl) der betreffenden Säure.

Zu den Vorzügen der Methode gehört auch der Umstand, daß die Reaktion zwischen magnesiumorganischen Verbindungen und hydroxylhaltigen Körpern sich bei gewöhnlicher Temperatur und in Abwesenheit von stark wirkenden Reagenzien abspielt, ein Vorzug, welcher z. B. der Acetylierungsmethode nicht zukommt. Aus diesem Grunde ist bei der angegebenen Reaktion die Möglichkeit sekundärer Prozesse (z. B. der Anhydridisation der Hydroxylverbindungen), welche sonst die Genauigkeit der Analysenresultate beeinträchtigen könnten, so gut wie ausgeschlossen.

Das Verfahren hat auch in der Flavongruppe vorzügliche Resultate geliefert.

Schließlich sei bemerkt, daß der zur Hydroxylbestimmung benutzte Amylather aus den Rückständen leicht regeneriert werden kann, was in Anbetracht seines ziemlich hohen Preises¹⁾ einen gewissen Vorteil ausmacht. Man behandelt zu diesem Zwecke die angesammelten Rückstände zur Entfernung von Pyridin mit verdünnter Salzsäure, scheidet die obere Ätherschicht ab und behandelt sie noch mehrmals in ganz ähnlicher Weise. Schließlich wäscht man mit Wasser, trocknet über Calciumchlorid und destilliert über Natrium. Auf diese Weise gelingt es, den größten Teil des ursprünglich angewandten Amylathers in reinem Zustande zurückzugewinnen.

Mittels dieser Methode können auch Sulphydrylgruppen (S 930), Imid- und Amingruppen²⁾ bestimmt werden, und überhaupt alle „aktiven“ Wasserstoffatome³⁾.

¹⁾ Neuerdings geben Schroeter und Sondag eine bequeme Darstellungsmethode für Amylather an. B 41, 1922 (1908) — D R P 200 150 (1908).

²⁾ Ostrowskij, B 41, 3025 (1908).

³⁾ Zerewitinoff, B 41, 2233 (1908).

Zweites Kapitel

Nachweis und Bestimmung der Carboxylgruppe

Ester Abschnitt

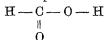
Qualitative Reaktionen der Carboxylgruppe.

1 Nachweis des Vorhandenseins einer Carboxylgruppe

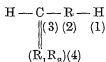
Der qualitative Nachweis dessen, daß in einer Substanz eine freie COOH-Gruppe vorliegt, ist nicht immer leicht zu führen. Charakterisiert ist diese Gruppe vor allem durch das leicht bewegliche ionisierbare Wasserstoffatom, das leicht durch positive Reste vertreten werden kann (Salzbildung, Esterbildung), sowie durch die Fähigkeit des Hydroxyls, durch negative Substituenten (Chlorid-, Anhydrid-, Amidbildung) verdrängt zu werden.

Die Beweglichkeit des Wasserstoffatoms in der Carboxylgruppe hängt nun nicht allein von dem Vorhandensein des Hydroxyls oder der Carbonylgruppe ab, sondern von einer bestimmten Kombination beider Gruppen (Vorländer).

Schematisch kann man beispielsweise die Ameisensäure



schreiben. Für den Samecharakter dieser Substanz ist nur die Gruppierung



von negativen Gruppen (RR_1R_2) in den vom Wasserstoff respektiven Stellungen

2, 3 und 4

bestimmend

Daher sind nach Claisen¹⁾ auch die Oxymethylenverbindungen vom Typus des Oxymethylenacetessigesters



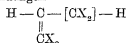
Sauren, welche die Stärke der Essigsäure besitzen

Ist in der Stellung 4 nur ein negativer Rest vorhanden, so sind die betreffenden Substanzen zwar auch noch Säuere, aber viel schwächere, am schwächsten sind sie dann, wenn sie neben dem einen negativen Rest das stark positive Alkoholradikal enthalten

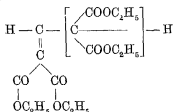
Daß auch der Sauerstoff der Hydroxylgruppen durch andere negative Elemente oder Atomgruppen vertreten werden kann, ohne daß der Sauercharakter der Substanz verschwindet, geht aus dem Verhalten der Thiosäuren



und der Methenylverbindungen

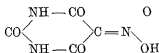


z. B. des Dicarboxyglutaconsäureesters



heißt

Analog besitzt die Nitrobarbitursäure



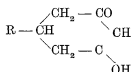
wie Claisen hervorhebt, nach Hollemans Untersuchungen etwa die Stärke der Salzsäure, was leicht verständlich erscheint, wenn man sie als Derivat der Salpetersäure



auffaßt

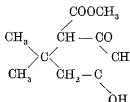
¹⁾ Ann. 297, 14 (1897) — Vgl. Knorr, Ann. 293, 70 (1896)

Andere Substanzen von Sauercharakter sind die Hydroresorcine¹⁾

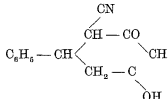


bei denen überdies noch eine Steigerung der sauren Eigenschaften durch den Ringschluß, gegenüber den acyclischen β -Diketonen usw., zu konstatieren ist

Während das Hydroresorcin und seine Homologen etwas schwächer sind als Essigsäure, repräsentieren die Ester und Nitrile der Hydroresorcylsäuren, z. B. der Dimethylhydroresorcylsäuremethyl-ester

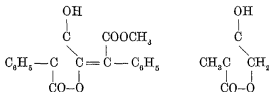


und das Nitril der Phenylhydroresorcylsäure



sehr starke Säuren

Ferner sind auch die Oxylactone²⁾ als „Säuren“ aufzufassen, so z. B. die Vulpinsäure die Tetrinsäure



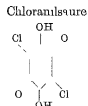
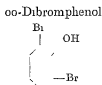
¹⁾ Vorländer, Ann 294, 253 (1896), 308, 184 (1899) — Ber 34, 1633 (1901)

²⁾ Molle und Strecker, Ann 113, 56 (1860) — Spiegel, Ann 219, 1 (1883) — Hantzsch, B 20, 2792 (1887) — Moscheles und Cornelius, B 21, 2603 (1888) — Bredt, Ann 256, 318 (1890) — Wolff, Ann 288, 1 (1895), 291, 226 (1896) — Wislicenus und Beckmann, 295, 348 (1897) — Hoene, Diss, Kiel 1904, S 37

und besonders deren Stammsubstanz, die Tetronsäure



Schließlich sind hier noch die in den Orthostellungen negativ substituierten Phenole anzuführen, welche, wie



Tetraoxychunon¹⁾



sich in vielen Stücken wie echte starke Säuren verhalten.

Inwieweit diese angeführten Gruppen säureähnlicher Körper die typischen Carboxylreaktionen zu zeigen befähigt sind, wird bei der Besprechung der einzelnen Reaktionen erörtert werden.

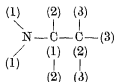
Während also unter gewissen Umständen auch andere als carboxylhaltige Körper ein bewegliches, ionisierbares Wasserstoffatom aufweisen, gibt es andererseits echte Carbonsäuren, deren acider Charakter mehr oder weniger maskiert ist; es sind dies namentlich verschiedene Arten von Aminosäuren, für deren Verhalten sich nach Hans Meyer²⁾ folgende Regeln aufstellen lassen.

Die Größe der Acidität der verschiedenen Gruppen von Aminosäuren, gemessen an der Menge Alkali, welche ein Äquivalent der Säure zu ihrer Neutralisation bedarf, schwankt zwischen 0 und 1, alkalisch reagierende Aminosäuren sind nicht mit Sicherheit bekannt. Die Existenz derselben ist auch aus theoretischen Gründen unwahrscheinlich.

¹⁾ Nietzki und Benckisei, B 18, 1837 (1885) — Siehe auch S 575

²⁾ M 21, 913 (1900), 28, 942 (1902) — Über die Affinitätskonstanten der Aminosäuren siehe noch Winkelblech Z phys 36, 546 (1901) und Veley, Proc 22, 313 (1906) — Soc 91, 153 (1907) — Hier auch Angaben über das Verhalten von Aminosulfosäuren

Das Verhalten der einzelnen Säuren wird ausschließlich durch den elektrochemischen Charakter der dem Aminstickstoff zunächst befindlichen Gruppen bedingt. Gruppen, welche sich in größerer Entfernung als (2) vom Stickstoff befinden, üben nur mehr in sehr geringem Maße einen Einfluß auf die Stärke der Aminosäure aus.



Aminosäuren, welche in (1) und (2) ausschließlich positive Gruppen enthalten, sind durchwegs neutral oder äußerst schwach sauer (primäre und alkylsubstituierte Aminosäuren der Fettreihe, Piperidin- und Pyrrolidincarbonsäuren, Betaine). Aminosäuren, welche in einer der (1)-Stellungen einen sauren Substituenten tragen, sind unbedingt echte Säuren, welche ein volles Äquivalent Base zu neutralisieren vermögen. In diese Gruppe gehören die am Stickstoff durch einen Säurerest oder Methyleng substituierten Aminofettsäuren, die aromatischen Carbonsäuren und die Pyridin (Chinolin, Isochinolin-) Derivate¹⁾. Der Säurecharakter der beiden letzteren Klassen wird durch die negativierende Natur der doppelten Bindungen bedingt. Substitution des einen Aminowasserstoffes in aromatischen Aminosäuren durch Alkyle übt einen kleinen, aber merklichen, die Acidität herabsetzenden Einfluß aus.

Substitution durch einen negativen Rest in einer (2)-Stellung führt entweder zur Bildung einer „vollkommenen“ Säure (Substituent C_6H_5) oder, falls der Substituent nur sehr schwach sauer ist (Substituent CONH_2), zu Substanzen, die nur einen Bruchteil eines Äquivalents Alkali zu neutralisieren vermögen (α -Phenylglycin, Asparagin).

Um in derartigen Substanzen den Einfluß der basischen Gruppen zu eliminieren, benutzt man nach Schiff²⁾ Formaldehyd, der mit den Aminosäuren Methylenverbindungen bildet, welche sich glatt titrieren lassen.

2 Reaktionen der Carboxylgruppe, welche durch die Beweglichkeit des Wasserstoffs bedingt sind

A. Salzbildung. Die meisten Carbonsäuren bilden mit den stärkeren Basen neutral reagierende, nicht hydrolytisch gespaltene Salze. In der Regel erfolgt daher auch die quantitative Bildung der Alkalisalze (Bariumsalze) schon bei Zusatz der theoretischen Menge

¹⁾ Mit Ausnahme der γ -Aminopyridincarbonsäuren. S. Hans Meyer, M. 21, 913 (1900), 23, 942 (1902) — Kirpal, M. 29, 229 (1908).

²⁾ Ann. 310, 25 (1899).

der betreffenden Base zu wässrigen oder alkoholischen Säurelösung (Quantitative Bestimmung des Carboxyls durch Titration s S 572)

Da die Carbonsäuren auch lösliche Alkalisalze zu geben pflegen und starker sind als Kohlensäure, lösen sie sich meist in verdünnter wässriger Soda unter Aufbrausen¹⁾ und werden andererseits aus Lösungen ihrer Alkalisalze durch Kohlensäure nicht sofort gefällt. Durch dieses Verhalten unterscheiden sie sich im allgemeinen von den Phenolen²⁾

Es verhalten sich aber die Oxymethylenverbindungen, Oxy lactone, Oxybetaine, Hydroresorcin und orthosubstituierten Phenole bei der Salzbildung ganz ebenso wie die Säuren

B Esterbildung Über die einzelnen Methoden der Esterifikation siehe S 476 und 582. Im allgemeinen sind die Carbonsäuren sowohl durch Mineralsäuren und Alkohol, als auch durch Einwirkung von Halogenalkyl, Diazomethan, Dimethylsulfat usw. esterifizierbar.

Aminosäuren lassen sich indessen nur durch „saure“ Reagenzien verestern, während man aus den Salzen die stickstoffalkylierten Säuren³⁾ erhält. Ähnlich verhalten sich die Pyridincarbonsäuren, welche mit Alkali und Jodalkyl Betaine liefern, außer wenn der Pyridinstickstoff durch Substituenten in Orthostellung die Fähigkeit fünfwerlig aufzutreten verloren hat (Dipicolinsäure). Andererseits zeigt sich bei den aromatischen Säuren nach den Untersuchungen von V Meyer und seinen Schülern bei vorhandener Orthosubstitution eine sterische Behinderung der Esterifizierbarkeit durch Säure und Alkohol.

Naheres hierüber siehe Seite 586

Auch in bezug auf Esterbildung unterscheiden sich die Carbonsäuren in nichts von den anderen Substanzen mit stark acidem Charakter.

C Kryoskopisches Verhalten Die Carbonsäuren zeigen bei der Molekulargewichtsbestimmung in indifferenten Lösungsmitteln (Benzol, Naphthalin) starke Assoziation, wodurch sie sich von den Oxy lactonen und Hydroresorcin⁴⁾ unterscheiden lassen. Über das kryoskopische Verhalten der Phenole siehe S 485

D Über Leitfähigkeitsbestimmung siehe Seite 594

E Über Unterscheidung von Carboxyl- und Enol-Gruppe in der Tetrensäurereihe siehe Wolff, Ann 315, 149 (1901)

¹⁾ Manche Säuren (z B die Benzoylbenzoesäure) lösen sich, unter Bildung von Bicarbonat, ohne Aufbrausen.

²⁾ Stearinsäure löst sich — offenbar weil sie nicht benetzt wird — in Sodaaugung nicht auf, dagegen aber werden viele Lactone, z B Phthalid, von kohlensaurem Natrium reichlich aufgenommen. Fulda, M 20, 715 (1899) — Siehe übrigens S 27, 185 und 611

³⁾ Hans Meyer, M 21, 913 (1900) — S auch S 591

⁴⁾ Vorländer, Ann 294, 257 (1896)

3 Reaktionen der Carboxylgruppe, welche auf dem Einsetze der Hydroxylgruppe basieren

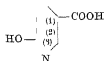
A Saurechloridbildung Die Darstellung der so uberaus reaktionsfahigen Chloride der Carbonsauren, welche das Ausgangsmaterial fur die Bildung zahlreicher anderer charakteristischer Derivate (Amide, Anilide, Ester, Anhydride usw.) bilden, ist nach dem von Hans Meyer ausgearbeiteten Thionylchloridverfahren mit minimalen Substanzmengen ausfuhbar. Die Beschreibung der Methode findet sich auf S. 533.

Die Anwendbarkeit des Thionylchlorids ist eine ganz allgemeine, nur sind folgende Punkte zu beachten:

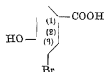
Dicarbonsauren, welche eine normale Kohlenstoffkette von 4 oder 5 Gliedern enthalten, deren Enden die Carboxyle bilden, geben Saureanhydride, fumaroide Formen werden aber nicht umgelagert, sondern in die Chloride verwandelt.

Thionylchlorid reagiert weder mit der Aldehyd- noch mit der Keton- oder Alkoxygruppe, man kann daher mittels desselben auch Aldehyd- und Keton-sauren¹⁾ sowie Estersauren in die Saurechloride verwandeln.

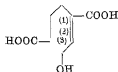
Sauren mit konjugierten Doppelbindungen, an deren einem Ende sich die Carboxylgruppe, an deren anderem Ende sich Hydroxyl oder Carboxyl befinden (z. B. Muconsaure, Paraoxybenzoesaure), reagieren nur dann, wenn sich in der Stellung (3) vom Carboxyl eine negativierende Gruppe befindet, z. B.



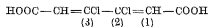
6'-Oxynicotinsäure



m-Brom p-Oxybenzoesäure



Oxyterephthalsäure



Dichlormuconsäure

B Saureamidbildung Die Darstellung der Saureamide ist eine der wichtigsten Umwandlungsreaktionen der Carbonsauren, weil der Abbau der Amide zu Nitril und Amin so ziemlich den sichersten

¹⁾ Aromatische α -Ketonsäuren (Phthalonsäure, Benzoylameisensäure) gehen indessen dabei in Derivate der um ein C-Atom ärmeren Säuren (Phthal-säure, Benzoesäure) über, und die Brenztiaubensäure und deren alpha-tische Derivate werden von Thionylchlorid überhaupt nicht angegriffen (Hans Meyer).

Beweis für das Vorliegen der COOH Gruppe bietet Über den Abbau der Saureamide siehe Seite 850

Darstellung der Saureamide

Die bequemste Methode besteht in dem Eintropfen oder Eintragen von Saurechlorid in gut gekühltes, wässriges Ammoniak. Das sofort oder (bei festen Chloriden) nach kurzem Aufkochen gebildete Amid fällt aus, oder kann durch passende Extraktionsmittel von dem mitgebildeten Salmiak getrennt werden.

In vielen Fällen ist das Isolieren des Saurechlorids nicht notwendig, man gießt einfach das bei der Einwirkung von Thionylchlorid (Hans Meyer¹⁾), Phosphorpentachlorid (Krafft und Stauffer²⁾) oder Phosphortrichlorid (Aschan³⁾) erhaltene Rohprodukt, das man höchstens durch Abdestillieren eines Teiles der Nebenprodukte oder durch Ausfrieren gereinigt hat, auf das gekühlte Ammoniak oder lost es in Äther und leitet Ammoniakgas ein.

Eine zweite Methode, die sich namentlich dann empfiehlt, wenn die Trennung der Amide vom Salmiak Schwierigkeiten verursacht (Pyridinderivate), beruht auf der Einwirkung von wässrigem oder alkoholischem Ammoniak auf die Ester. Auch hier ist es im allgemeinen am zweckmäßigsten, die Reaktion bei gewöhnlicher Temperatur vor sich gehen zu lassen. Der Ester wird in einer verschließbaren Flasche mit konzentriertem wässrigem oder wässrig-alkoholischem Ammoniak unter häufigem Umschütteln bis zur Beendigung der Reaktion stehen gelassen.

Der Umsatz erfolgt oftmals erst im Verlaufe mehrerer Tage, selbst Wochen, aber man erhält dabei sehr reine Produkte. Indessen reagieren manche Ester nur beim Erhitzen und einzelne überhaupt gar nicht mit wässrigem oder alkoholischem oder selbst flüssigem Ammoniak, oder werden zum Ammoniumsalze verseift⁴⁾.

Die einschlägigen Verhältnisse lassen sich nach Hans Meyer⁵⁾ folgendermaßen charakterisieren.

Während im allgemeinen die Ester der Carbonsäuren durch wässriges Ammoniak glatt in Saureamide verwandelt werden, verhalten sich Verbindungen vom Typus



¹⁾ M 22, 415 (1901)

²⁾ B 15, 1728 (1882)

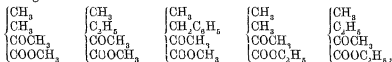
³⁾ B 31, 2344 (1898)

⁴⁾ E Fischer und Dilthey, B 35, 844 (1902) — Hans Meyer, B 39, 108 (1906) — M 27, 31 (1906), 28, 1 (1907)

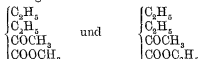
⁵⁾ Verh. Ges. Naturf. f. 1906 S. 145

in welchen das die Carboxylgruppe tragende Kohlenstoffatom mit drei Kohlenwasserstoffresten verbunden ist, einerlei ob der beta Alkylrest der Fettreihe oder der aromatischen Reihe angehört, völlig indifferent

Ist eine dieser Valenzen durch $-\text{CO}-\text{CH}_3$ gesättigt (disubstituierte Acetessigestei), so ergibt sich eine überraschende Abhängigkeit der Reaktionsfähigkeit sowohl von der Art der Substituenten im Kerne als auch der Carboxylgruppe. So reagieren die Verbindungen

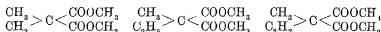


während die Verbindungen

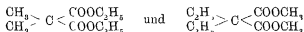


absolut indifferent sind

In der Malonsäurereihe werden



quantitativ in Amide verwandelt, während



ganz unangegriffen bleiben

Diese Versuche zeigen, daß man bei der Untersuchung auf stessche Behinderungen mehr als bisher auf die Natur der anwesenden Alkylreste Bedacht nehmen muß und namentlich nicht Methyl- und Äthylreste als in ihrer Wirkung gleichwertig betrachten darf. Siehe hierzu noch Hans Meyer, M 28, 33 (1907)

Über die Umkehrbarkeit der Reaktion Säureester + Ammoniak = Säureamid + Alkohol und über Arbeiten mit alkoholischer Ammoniak-Lösung siehe Hofmann, B 4, 268 (1871) — Cahours, Jb 1873, 748 — Bonz, Z phys 2, 865 (1888) — Kirpal, M 21, 959 (1900)

In einzelnen Fällen bedient man sich auch noch des alten Hofmannschen Verfahrens und erlützt die Ammoniumsalze andauernd im Einschmelzrohr auf 230°

C Säureanilide und Toluide,¹⁾ sowie

D Säurehydrazide werden auch gelegentlich zur Charakterisierung von Carbonsäuren verwandt. Sie werden ebenfalls aus den

¹⁾ Scudder, Am 29, 511 (1903) — Anilinsalze Liebermann, B 80, 695 (1897)

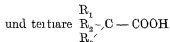
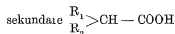
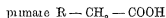
Chloriden oder Estern erhalten¹⁾, die Anilide oft schon durch Kochen der Säure mit Anilin, eventuell unter Zusatz von konzentrierter Salzsäure²⁾

4 Abspaltung der Carboxylgruppe

Viele Säuren gehen durch Erhitzen, entweder für sich oder in wässriger Lösung, namentlich bei Gegenwart nicht flüchtiger Säuren (Schwefelsäure, Phosphorsäure), oder auch beim Kochen mit indifferenten Lösungsmitteln (Wasser, Eisessig, Chinolin) unter Verlust von CO_2 in die carboxylfreien Stammsubstanzen über. Es sind dies namentlich Säuren, die in der Nachbarschaft der COOH -Gruppe stark negativierende Reste besitzen, so z. B. die α -Carbonsäuren des Pyridins, die β -Naphthol- α -carbonsäure, Trinitrobenzoesäure usw. Die leichte Abspaltbarkeit der Carboxylgruppe kann daher zur Entscheidung vonstellungsfragen herangezogen werden, wie noch näher ausgeführt werden wird.

Einteilung der Säuren

Man kann die Carbonsäuren ähnlich wie die Alkohole als



unterscheiden. Die „Stärke“ und das Verhalten der Carboxylgruppe wird in erster Linie durch die Natur der Reste R_1 , R_2 , R_3 beeinflusst.

A. Verhalten der primären Säuren $\text{R} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$

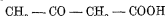
Die primären Säuren, in denen R ein positives Radikal ist, besitzen den Typus der Fettsäuren. Infolge des positiven Charakters des die Carboxylgruppe tragenden C-Atoms ist in ihnen die COOH -Gruppe fest gebunden (schwer abspaltbar), dagegen sind sie in Lösung schwach dissoziiert. Ihre Ester sind leicht verseifbar, da der schwach negative Sauerest für das positive Alkyl nicht genugende Affinität besitzt.

Ist R ein stark negatives Radikal, so wird dadurch die Festigkeit, mit der die COOH -Gruppe gebunden ist, entsprechend gelockert. Die Bisdiazoesigsäure verliert alle Kohlensäure schon weit unterhalb des Schmelzpunktes. Die Malonsäure $\text{HOOC} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$

¹⁾ Über den Abbau der Säurehydrazide s. Seite 444.

²⁾ Über Anilide von Aldehyd- und Ketonensäuren: Hans Meyer, M 28, 1211 (1907).

zerfällt bei 130°, in Eisessigsäure schon bei Wasserbadtemperatur¹⁾, die Acetessigsäure



spaltet schon unter 100° stummisch CO₂ ab, und Nitroessigsäure NO₂ - CH₂ - COOH ist sogar überhaupt nicht in freier Form beständig, zerfällt vielmehr sofort unter CO₂-Abspaltung, sobald sie aus ihren Salzen oder Estern freigemacht wird. Dagegen sind derartige Substanzen in Lösung stark dissoziiert und bilden sehr beständige Ester.

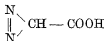
Säuren mit schwach negativem Radikal R nehmen eine Mittelstellung ein. So zerfällt die Phenylessigsäure



schon unter 300° in Toluol und Kohlensäure, während die Essigsäure H - CH₂ - COOH nach Engler und Low²⁾ noch bei 400° beständig ist.

B Sekundäre Säuren $\frac{\text{R}_1}{\text{R}_2} > \text{CH} - \text{COOH}$.

Für diese gelten analoge Betrachtungen. Zwei positive Reste verleihen Fettsäurecharakter, Eintritt eines oder zweier negativer Radikale verstärkt den Säurecharakter, lockert aber die Bindung der Carboxylgruppe. So zerfällt Zimtsäure C₆H₅CH = CH - COOH schon bei ihrem Siedepunkte in Styrol und Kohlendioxyd, während die Diazoessigsäure

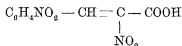


in freiem Zustande überhaupt nicht beständig ist, dagegen einen sehr stabilen Ester bildet.

Die hexahydroaromatischen Säuren werden bei allen Versuchen, ihr Carboxyl abzuspalten, weitgehend verändert. Zelinsky und Gutt, B 41, 2074 (1908)

C Tertiäre Säuren. $\frac{\text{R}_1}{\text{R}_2} > \underset{\text{R}_3}{\text{C}} - \text{COOH}$.

Für die Säuren mit offener Kette gelten die gleichen Überlegungen wie für die primären und sekundären Säuren. So zerfällt die Phenylpropionsäure C₆H₅ - C≡C - COOH beim Erhitzen mit Wasser auf 120°, die stärker saure Nitrophenylpropionsäure bei 100°, die 4,1²-Dinitrozimtsäure



spaltet schon unter 0° Kohlendioxyd ab³⁾

¹⁾ Pomeranz und Lindner, M 28, 1011 (1907)

²⁾ B 26, 1436 (1893)

Die cyclischen Verbindungen insbesondere die Benzolcarbonsäuren sind weit beständig, zeigen aber ebenfalls mit zunehmender Negativität des dem Carboxyl benachbarten C-Atoms abnehmende Festigkeit der COOH Bindung. So ist Benzoesäure



bei 400° noch beständig, Salicylsäure



zerfällt beim Erhitzen (mit Wasser) auf 220—230°, β -Naphthol- α -carbonsäure

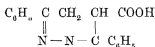


bei 120° und auch schon beim andauernden Kochen mit Wasser, σ -Trinitrobenzoesäure wird ebenfalls bei 100° zerlegt, Thio-diazoldicarbonsäure

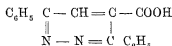


spaltet bei 75—80°, oder bei Verwendung wässriger Lösungen bei 60—70°, das σ -ständige Carboxyl ab,¹⁾ und Phloroglucindicarbonsäure ist in fester Form nicht mehr beständig.²⁾

Sehr instructiv ist der Vergleich von Diphenyldihydropyridazincarbonsäure



welche (auch mit Salzsäure) unverändert über 200° erhitzt werden kann und Diphenylpyridazincarbonsäure



¹⁾ Wolff, Ann. 333, 9 (1904)

²⁾ Herzog u. Wenzel, M. 22, 221 (1901)

welche beim Schmelzen glatt in Kohlendioxyd und Pyridazin zerfällt¹⁾

Sehr interessant ist auch, daß, während die Nitrosalicylsäure



überhaupt nicht beständig ist, ihre Isomeren, bei denen also keine o-o-Substitution des Carboxyls statthat, sehr stabil sind²⁾

Aus der p-Stellung wirkt ein negativer Substituent auch noch, aber schwächer, und noch schwächer aus der m-Stellung. So zerfällt p-Oxybenzoesäure bei 300°, während m-Oxybenzoesäure unzersezt destilliert.

Nach Hoogewerff und van Dorp³⁾ werden übrigens auch die aromatischen Säuren mit zwei zum Carboxyl orthoständigen Methylgruppen durch Schwefelsäure glatt in CO₂ und den entsprechenden Kohlenwasserstoff gespalten.

In der Pyridinreihe sind alle α-Carbonsäuren durch ihren leichten Zerfall ausgezeichnet.

Dimethylphloroglucincarbonsäure verliert beim Kochen in alkalischer Lösung ihr Carboxyl. Durch Erhitzen mit Anilin⁴⁾ werden die aromatischen Oxy Säuren viel leichter unter Kohlendioxyd-Abspaltung in Phenol übergeführt, als durch Wasser. Je mehr Hydroxyle vorhanden sind, um so leichter erfolgt der Zerfall. Auch Haloidsubstitutionsprodukte sind weniger beständig als die Stammsubstanzen. Am leichtesten zerfallen o-, dann p-, endlich m-Derivate. Äthersäuren sind viel beständiger als die zugehörigen Oxy Säuren.

Nach Staudinger⁵⁾ verlieren die Chinolin- und Pyridinsalze weit leichter als die Säuren selbst Kohlensäure. Benzalmalonsäures Chinolin und Pyridin geht schon bei Zimmertemperatur in zimmtsaures Salz über.

Quantitative Kohlendioxydabspaltung

Wenn man das bei der Abspaltung der Carboxylgruppe entstehende Kohlendioxyd quantitativ bestimmen will, kann man es entweder in ammoniakalischer Barytlösung auffangen und als Bariumcarbonat wägen,⁶⁾ oder man leitet es wie bei der Elementaranalyse in gewogene Kalilauge. So beschreibt Lefèvre⁷⁾ die quantitative Zersetzung der Glucuronsäure mittels Salzsäure folgendermaßen:

¹⁾ Paal und Kuhn, B **40**, 4604 (1907)

²⁾ Seidel und Bittner, M **23**, 427 (1902)

³⁾ Akad. van Wetenschappen te Amsterdam 1901, S 173

⁴⁾ Cazeneuve, Bull. (3) **15**, 73 (1896)

⁵⁾ B **39**, 3037 (1906) — Siehe E. Fischer, B **41**, 2883 (1908)

⁶⁾ Kunz-Krause, Arch. **286**, 561 (1897) — Mann, Diss., Göttingen 1901

⁷⁾ Diss., Göttingen 1907, S 32

Auf den Destillationskolben A (Fig 199) wird ein Liebig'scher Rückflußkühler mit innerem Melnkugelhohle aufgesetzt, der Wasserdampf und Salzsäuregas sofort wieder verdichtet und so das fort gesetzte Hinzubringen von neuen Mengen Salzsäure erlaubt, an diesen werden hintereinander zwei zur Hälfte mit Wasser gefüllte Peligot'sche Röhren geschlossen, die die Aufgabe haben, Spuren übergegangener Salzsäure festzuhalten, an diese reiht sich ein Chlorcalciumrohr, und an dieses der Kahlapparat, der an seinem anderen Ende unter Einschaltung eines Chlorcalciumrohres mit dem Aspirator verbunden ist

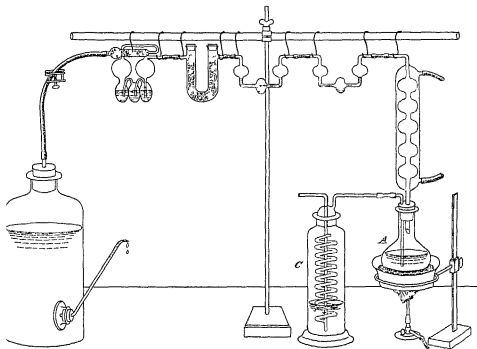


Fig 199

Der Destillationskolben wird ferner durch ein bis auf seinen Boden gehendes Rohr mit einem von Hugelshoff-Leipzig gelieferten Kohlen-säureabsorptionsapparate C verbunden. Dieser Apparat verdient eine nähere Beschreibung.

Er besteht aus einem ca 30 cm hohen starken Zylinder, in dessen eingeschliffenen Glasstopfen zwei Röhren eingeschmolzen sind, von denen die eine direkt an der inneren Öffnung endet, während die andere bis fast auf den Boden durchgeführt ist, von diesem Rohre zweigt sich dicht über seinem inneren Ende ein anderes Rohr ab, das sich, spiralförmig um das Hauptrohr gewunden, oben dicht unter

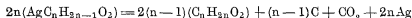
dem Deckel öffnet. Der Apparat wird zu einem Drittel mit Kalilauge oder Barytwasser gefüllt, wird nun an dem kurzen Rohre gesaugt, so muß die durch das andere Rohr einströmende Luft während des Passierens der Spule in inniger Berührung mit der Kalilauge oder dem Baryt bleiben, es tritt also aus dem kurzen Rohre nur kohlenstofffreie Luft aus.

Soll das Kohlendioxyd bei der trockenen Erhitzung der Säure abgespalten werden, so benutzt man an Stelle von A als Zersetzungsgefäß ein weites Probierglas, welches nebst einem Thermometer in ein mit konzentrierter Schwefelsäure gefülltes Becherglas taucht und mit einem doppelt durchbohrten Kork versehen ist, der das Zu- und Ableitungsrohr für die zu aspirierende Luft trägt ¹⁾

An Stelle des Erhitzens der freien Säure²⁾ wird auch oft das Zersetzen ihrer Salze mit Kalk oder Baryt ev. unter Zusatz von Natrium-methylat³⁾ oder Natronkalk vielfach angewendet. Einhorn empfiehlt die Verwendung von Chlorzink ⁴⁾

Weit zweckmäßiger, namentlich dann, wenn außer dem Carboxyl noch stark saure Hydroxyle vorhanden sind, ist das Erhitzen der Silbersalze,⁵⁾ namentlich im Wasserstoffstrom ⁶⁾

Die aliphatischen flüchtigen Carbonsäuren werden dagegen hierbei ungefähr nach dem Schema



zersetzt ⁷⁾ Phenyllessigsäure, Cuminsäure und Benzoesäure destillieren dagegen nahezu unzersetzt, letztere liefert auch etwas Benzol.

Über einen weiteren Typus der Zersetzung von Silbersalzen (bei den 5-Nitro-2-aldehydobenzoesäure) siehe Wegscheider und Kuśy von Dubrav, M 24, 808 (1903)

Abspaltung von Kohlenoxyd ⁸⁾

Tertiäre Säuren mit offener Kette, also nicht die aromatischen Carbonsäuren, spalten in Berührung mit konzentrierter (ca. 94proz.) Schwefelsäure sehr leicht, oft schon bei gewöhnlicher Temperatur, und in vielen Fällen quantitativ, Kohlenoxyd ab.

¹⁾ Kunz-Krause, Arch 231, 632 (1893), 236, 560 (1898), 242, 271, (1904)

²⁾ Z. B. Marekwald, B 27, 1320 (1894)

³⁾ Mai, B 22, 2133 (1889)

⁴⁾ Ann 300, 179 (1898) — Zelinsky und Gutt, B 41, 2074 (1908)

⁵⁾ Gerhardt und Cahours, Ann 38, 80 (1841) — Königs und Korner, B 16, 2153 (1883) — Königs, B 24, 3589 (1901) — Lux, M 29, 774 (1908)

⁶⁾ Wegscheider, M 16, 37 (1895) — Lux, M 29 (1908)

⁷⁾ Kachler, M 12, 338 (1891) — Iwig und Hecht, B 19, 238 (1886)

⁸⁾ Walter, Ann Chem Phys (2), 74, 38 (1840), (3), 9, 177 (1843) — Königs und Hoerlin, B 26, 812 (1893) — Nowakowski, Diss, Freiburg 1899, S 45 — Bistrzycki und Nowakowski, B 34, 3064 (1901) — Bistrzycki und Herbst, B 34, 3074 (1901) — Auwers u. Schroter, B 36, 3237 (1903) — Bistrzycki und Zurbruggen, B 36, 3558 (1903) —

Sekundäre Säuren reagieren sehr viel schwerer, primäre noch schwerer oder gar nicht ¹⁾

Zur Untersuchung auf Kohlenoxydabspaltung geht man nach Bistrzycki und Siemiradzki folgendermaßen vor

Die Substanz (0,2–0,3 g) wird mit 30–40 ccm reiner 94proz. Schwefelsäure in einem Kolbchen, aus dem die Luft vorher durch einen während der ganzen Operation in Gang gehaltenen Strom von getrocknetem Kohlendioxyd verdrängt worden war, langsam erwärmt. Das Kohlendioxyd wird nach S. 188 aus Natriumbicarbonat entwickelt. Die aus dem Zersetzungskolbchen tretenden Gase werden zunächst zur Absorption von eventuell mitgebildetem Schwefeldioxyd durch

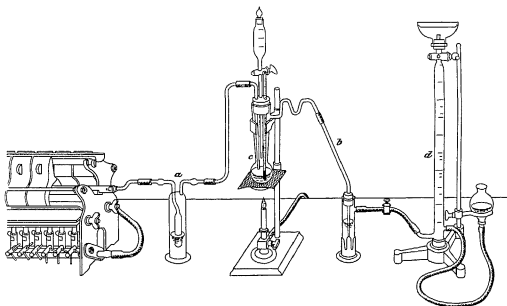


Fig. 200

eine kalt gehaltene konzentrierte Natriumbicarbonatlösung geleitet, dann im Azotometer von Schiff über konzentrierter Kalilauge aufgefangen. Das so erhaltene Kohlenoxyd ist immer etwas lufthaltig. Man läßt es daher von ammoniakalischer Kupferchloridlösung absorbieren und bringt den nicht absorbierten Anteil vom abgelesenen Volum in Abzug.

Bistrzycki und Schiff, B. 37, 656 (1904) — Bistrzycki u. Gyr, B. 37, 662 (1904), 38, 1822 (1905) — Bistrzycki u. Reintke, B. 38, 839 (1905) — Bistrzycki und Mauron, Ch. Ztg. 29, 7 (1905) — B. 40, 4062, 4370 (1907) — Bistrzycki und Siemiradzki, B. 39, 51 (1906) — Mitt. Naturf. Ges. Freiburg 8, 23 (1907) — Siemiradzki, Diss. Freiburg 1908

¹⁾ Bistrzycki und Siemiradzki, B. 41, 1665 (1908)

Die Autoren wenden ein besonders konstruiertes Zersetzungs kolben an ¹⁾ welches ein Mitgeissenwerden von Schwefelsauredampfen verhindert (Fig 200)

Waschflasche a enthält konzentrierte Schwefelsäure, der Zylinder b kaltgesättigte Natriumbicarbonatlösung c ist der Zersetzungs kolben, d ein mit konzentrierter Kalilauge beschicktes Azotometer nach Schiff

Wenn das Kohlenoxydvolun konstant geworden ist, erhitzt man noch 10—20° höher, um sicher zu sein, daß keine weitere Gasentwicklung stattfindet. Selten ist es notwendig, über 160° zu erhitzen. Erfolgt die Kohlenoxydabspaltung erst bei hoherer Temperatur, so geht ein Teil des Gases durch Reduktion der Schwefelsäure zu Schwefeldioxyd der Bestimmung verloren. Ähnlich leichte Abspaltung von Kohlenoxyd zeigen auch die α -Oxysäuren,²⁾ Ameisensäure und Oxalsäure und ihre Derivate und manche α -Ketonsäuren.

Über Kohlenoxydabspaltung aus Saurechloriden Hans Meyer, M 22, 792 (1901) — Joist und Lob, Z El 11, 938 (1905) — Staudinger, Ann 356, 72 (1907) — Bistrzycki und Landtwing, B 41, 686 (1908)

5 Unterscheidung der primären, sekundären und tertiären Säuren

A. Ermittlung der Esterifizierungsgeschwindigkeit

Ganz analog der Konstitutionsbestimmung der Alkohole durch Ermittlung ihrer Esterifizierungsgeschwindigkeit mit einer bestimmten Säure (Essigsäure) kann man bei der Untersuchung der Säuren verfahren, die man mit einem und demselben Alkohol (Isobutylalkohol) reagieren läßt

Während aber bei der Konstitutionsbestimmung der Alkohole nicht nur die Anfangsgeschwindigkeit, sondern auch der Grenzwert gleichermaßen charakteristische Unterschiede zwischen den einzelnen Gruppen erkennen lassen, ist bei der Untersuchung der Säuren das Hauptaugenmerk auf die Bestimmung der Anfangsgeschwindigkeit zu richten, während die Grenzwerte sich für alle drei Gruppen von Säuren nicht sonderlich unterscheiden

Die Beschreibung der Methode ist S 457 gegeben. Zur Erreichung des Grenzwertes ist bei tertiären Säuren 480stündiges, bei den anderen Säuren 200stündiges Erhitzen auf 155° erforderlich

Nachfolgend Menschutkins Daten ³⁾

		Anfangsgeschwindigkeit	Grenzwert
Primäre Säuren	$C_nH_{2n}O_2$	30.86—44.36	67.4—70.9
	$C_nH_{2n-2}O_2$	43.0	70.8
	$C_nH_{2n-4}O_2$	40.3—48.8	72.0—73.9

¹⁾ Zu beziehen von Dr. Bender und Dr. Hobein, Zürich

²⁾ Siehe S. 606

³⁾ Ann 195, 334 (1879), 197, 193 (1879) — B 14, 2630 (1881)

		Anfangs- geschwindigkeit	Grenzzeit
Sekundäre Säuren	$C_nH_{2n}O_2$	21.5—29.0	69.5—73.7
	$C_nH_{2n-2}O_2$	12.1	72.1
	$C_nH_{2n-10}O_2$	11.6	74.6
Tertiäre Säuren	$C_nH_{2n}O_2$	3.5—8.3	72.7—74.2
	$C_nH_{2n-2}O_2$	3.0	69.3
	$C_nH_{2n-4}O_2$	8.0	74.7
	$C_nH_{2n-8}O_2$	6.8—8.6	72.6—76.5

Meist wird man nur die Anfangsgeschwindigkeit bestimmen, doch ist Erhitzen auf 155° unbequem, und fast stets unnötig. Man benutzt statt höherer Temperatur 3proz. methylalkoholische Salzsäure als Katalysator, und erhitzt entweder eine Stunde lang auf dem kochenden Wasserbade¹⁾ oder im Thermostaten bei 15°²⁾.

Über die Unanwendbarkeit dieser Methode bei Dicarbonsäuren Schwab, Rec 2, 64 (1883) — Reicher, ebenda 308.

B. Unterscheidung primärer und sekundärer Säuren von den tertiären mittels Brom (Auwers und Bernhardt³⁾).

Bei der Bromierung nach der Hell-Volhard-Zelinskyschen Methode nehmen aliphatische Mono- und Dicarbonsäuren so viele Bromatome auf, als sie Carboxylgruppen besitzen, vorausgesetzt, daß sich neben jeder Carboxylgruppe mindestens ein α -Wasserstoffatom befindet.

Die Bernsteinsäure und ihre Alkylderivate nehmen nur ein Atom Brom auf. Tertiäre Säuren reagieren nicht mit Brom und Phosphor.

Bromierung nach Hell⁴⁾-Volhard⁵⁾-Zelinsky⁶⁾

In ein starkwandiges Reagensglas (Fig. 201) von etwa 3 cm Durchmesser und 10 cm Höhe ist ein Helm eingeschliffen, der in ein etwa 50 cm langes Kuhlrohr endigt. In den Helm ist feiner ein kleiner Tropftrichter eingeschmolzen, dem man zweckmäßig die Form einer graduerten Pipette gibt. Man vermeidet dann das lästige Abwägen des Broms und kennt überdies in jedem Augenblicke die Menge des bereits zugesetzten Halogens.

¹⁾ Sudborough und Lloyd, Soc 73, 81 (1896).

²⁾ Sudborough und Roberts, Soc 87, 1841 (1905) — Sudborough und Thomas, Soc 91, 1033 (1907) — Proc 23, 146 (1907).

³⁾ Auwers und Bernhardt, B 24, 2210 (1891), vgl auch V Meyer und Auwers, B 23, 294 (1890) — Auwers und Jackson, B 23, 1601, 1609 (1890) — Reformatsky, B 23, 1594 (1890) — Gabriel, B 40, 2647 (1907).

⁴⁾ B 14, 891 (1881) — Hell und Twerdomedoff, B 22, 1745 (1889) — Hell und Jordanoff, B 24, 938 (1891) — Hell und Sadomsky, B 24, 938, 2390 (1891).

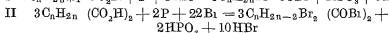
⁵⁾ Ann 242, 141 (1887).

⁶⁾ B 20, 2020 (1887).

Die Ausföhrung der Bromierung gestaltet sich folgendermaßen

Amorpher Phosphor wird mit der flüssigen Säure übergossen oder mit der festen Säure innig gemengt und darauf langsam Brom zugegibt. Durch richtige Regulierung des Bromzuflusses, notigenfalls durch Kühlung des Kolbens, wird die Reaktion so geleitet, daß die Dämpfe im Kuhlroh gelb, nur ausnahmsweise und für kurze Zeit rot gefärbt erscheinen, um den Bromverlust möglichst zu beschränken. Sobald die berechnete Menge Brom hinzugefügt ist oder die Bromwasserstoffentwicklung sich verlangsamt, wird das Reaktionsgemisch allmählich auf 90—100° erwärmt.

Die Berechnung der Mengenverhältnisse der zur Reaktion gelangenden Substanzen erfolgt nach den Gleichungen



Da auch bei vorsichtigem Arbeiten stets mehr oder weniger Brom ungenutzt entweicht, so müssen in jedem Falle nach Verbrauch der theoretischen Menge weitere Quantitäten von Brom in kleinen Portionen zugefügt werden. Im allgemeinen wird mit diesem Zusatz fortgefahren, bis die Bromwasserstoffentwicklung völlig aufgehört hat, und das Kuhlroh auch nach halbstündiger Digestion noch von roten Bromdämpfen erfüllt ist. Dieser Zeitpunkt tritt bei den einbasischen Säuren ziemlich rasch ein, d. h. in wenigen Stunden bei Verarbeitung von 10—20 g Säure. Die Überführung der Dicarbonsäuren in ihre Bromderivate dauert dagegen in der Regel beträchtlich länger, meist währt es 10—15 Stunden, bis die Reaktion als beendet angesehen werden darf. Die Verlangsamung der Reaktion tritt dann ein, wenn ungefähr die zur Bildung des Monosubstitutionsproduktes nötige Menge Brom verbraucht ist.

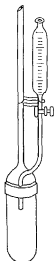


Fig. 201

Nach Beendigung des Versuchs wird das noch vorhandene Brom abdestilliert und darauf das gelb bis dunkelrotbraune, ölige Reaktionsprodukt auf Säure oder auf Ester verarbeitet. In letzterem Falle läßt man das Öl direkt in das Zwei- bis Dreifache der theoretischen Menge absoluten Alkohols einlaufen, wobei regelmäßig eine sehr heftige Umsetzung erfolgt. Der bromierte Ester wird darauf durch Zusatz von viel Wasser abgeschieden, mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure gewaschen, über Chlorcalcium oder besser über entwässertem Glaubersalz getrocknet, durch trockene Filter gegossen und schließlich unter gewöhnlichem Drucke oder im Vakuum rektifiziert.

Die Verarbeitung des Rohproduktes auf bromierte Säuren sowie die Reindarstellung derselben geschieht in verschiedener Weise, da

die Löslichkeitsverhältnisse dieser Säuren und speziell ihr Verhalten gegen Wasser von Fall zu Fall wechseln

Verwertbarkeit der biogenen Säuren zu näheren Konstitutionsbestimmungen Crossley und Le Sueur, Proc 14, 218 (1899) — Soc 75, 161 (1899) — Proc 15, 225 (1900) — Soc 77, 83 (1900) — Mossler, M 29, 69 (1903) — Siehe auch S 444

Einwirkung von Salpetersäure auf sekundäre Säuren Biedt, B 14, 1780 (1881), 15, 2318 (1882) — Biedt und Keishaw, 32, 3661 (1899)

Über die Skraupsche Reaktion der Pyridin- α -carbonsäuren siehe S 465

Zweiter Abschnitt

Quantitative Bestimmung der Carboxylgruppe

Zur quantitativen Bestimmung der Basizität organischer Säuren dienen folgende Methoden

- 1 Analyse der Metallsalze der Säure,
- 2 Titration,
- 3 Die indirekten Methoden, und zwar
 - A Die Carbonatmethode,
 - B Die Ammoniakmethode,
 - C Die Schwefelwasserstoffmethode
 - D Die Jod-Sauerstoffmethode,
- 4 Untersuchung der Ester
- 5 Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit des neutralen Natriumsalzes der Säure

1 Bestimmung der Carboxylgruppe durch Analyse der Metallsalze der Säure

In vielen Fällen läßt sich die Zahl der Carboxylgruppen in einer organischen Verbindung durch Analyse ihrer neutralen Salze ermitteln

Namentlich sind Silbersalze für diesen Zweck verwendbar, weil sie fast immer wasserfrei und neutral erhalten werden

Immerhin sind Ausnahmen bekannt So krystallisiert das cantharidinsäure Silber mit einem¹⁾, das Silbersalz der Camphoglucuronsäure mit drei²⁾, das metachinaldinacrylsäure Silber mit vier³⁾ Molekülen Kristallwasser

¹⁾ Homelka, B 19, 1083 (1886)

²⁾ Schmiedeberg und Meyer, Z physiol 3, 433 (1879)

³⁾ Eckhardt, B 22, 276 (1889)

Auch saure Silberisalze sind, wenngleich selten, beobachtet worden¹⁾ und Oxysauren, die stark mit negativen Gruppen beladen sind, wie o-o Dinitroparaoxybenzoesäure, 3-5-Dinitrohydrocumaensäure, 1-5 Dinitroparaoxybenzoesäure und 2-6-Dinitro-5-oxy-3-4 dimethylbenzoesäure nehmen 2 Atome Silber auf

Viele Silbersalze sind licht oder luftempfindlich, manche auch explosiv, wie das Silberoxalat, das Salz der Lutidoncarbonsäure²⁾ der Apophyllensäure³⁾ und der Chinolinicarbonsäure⁴⁾, welche letzteres außerdem sehr hygroskopisch ist⁵⁾

Über die Analyse solcher Salze siehe S 302

Über Silbersalze von Polypeptiden der Glutaminsäure und Asparaginsäure E Fischer, B 40, 3712 (1907)

Kupfersalze sind namentlich in der Pyridin- und Chinolinreihe sowie für die Charakterisierung aliphatischer Aminosäuren⁶⁾, Zinksalze in der Fettreihe und zur Isolierung von aromatischen Sulfosäuren mit Vorteil angewendet worden Die Aminosäuren pflegen auch charakteristische Nickelsalze zu geben

Auch Natrium-, Kalium-, Calcium-, Barium- und Magnesiumsalze, sowie Ammonium-, Cadmium- und Bleisalze, sogar Rubidiumsals⁷⁾ sind zur Basizitätsbestimmung von organischen Säuren herangezogen worden

Dabei sei erwähnt, daß sich oftmals gerade die sauren Salze von Polycarbonsäuren durch besondere Beständigkeit oder Schwerlöslichkeit auszeichnen So läßt sich das saure chinolinsäure Kupfer aus Salpetersäure⁸⁾, das saure dipicolinsäure Kalium aus Salzsäure⁹⁾ unverändert umkrystallisieren (s auch S 27)

Da übrigens von vielen Säuren gut definierte, neutrale Salze überhaupt nicht darstellbar sind, andererseits auch andere Atomgruppenmetall zu fixieren vermögen, hat diese Methode nur beschränkte Anwendbarkeit

2 Titration der Säuren

Ist das Molekulargewicht eines carboxylhaltigen Körpers bekannt, so kann seine Basizität oftmals durch Titration bestimmt werden

¹⁾ Thate, J pr (2), 29, 157 (1884) — Kohlstock, B 18, 1849 (1885) — Schmidt, Arch 2, 521 (1886) — Jeanrenaud, B 22, 1281 (1889) — Franz, B 23, 3733 (1890) — Weitere anormale Silbersalze Fussenegger, Diss, Kiel 1901, S 42 — Theobald, Diss, Rostock 1892, S 44 — R Schulze, Diss, Kiel 1906, S 65

²⁾ W H Perkin, Soc 75, 176 (1899)

³⁾ Sedgwick und Collie, Soc 67, 407 (1895)

⁴⁾ Roser, Ann 234, 118 (1886)

⁵⁾ Bernthsen und Bender, B 16, 1809 (1883)

⁶⁾ Fischer, Unters Aminosäuren 1906, S 17

⁷⁾ Windaus, B 41, 613, 2560 (1908)

⁸⁾ Boeseken, Rec 12, 263 (1893)

⁹⁾ Pinner, B 33, 1229 (1900)

Man kann mit wässriger oder alkoholischer $\frac{n}{10}$ -Kalio- oder Natriumlauge, oder mit wässriger $\frac{n}{10}$ Barythydiatlösung arbeiten. Titration mit $\frac{n}{2}$ -Ammoniak haben Hartinger und Lieben¹⁾ sowie Kehrer und Hofacker²⁾ vorgenommen.

Substanzen, welche sehr schwer lösliche Kalium (Natrium)-Salze geben, lassen sich manchmal vorteilhaft mit Lithiumhydroxydlösung titrieren³⁾.

Diels und Abderhalden fanden,⁴⁾ daß die bei der Oxydation des Cholesterins entstehende Säure $C_{27}H_{44}O_4$ mit Kalilauge glatt als zweibasische Säure titrierbar ist, während $\frac{n}{10}$ -Natriumlauge ein so schwer lösliches saures Natriumsalz liefert, daß damit nur eine Carboxylgruppe nachweisbar ist.

Man kann auch den Störungen, die bei Verwendung von Wasser als Lösungsmittel entstehen, Hydrolyse usw. durch geeignete Wahl des Mediums begegnen⁵⁾.

So lassen sich die hochmolekularen Fettsäuren nur in starkem (mindestens 40 Proz.) Alkohol titrieren. Als Endreaktion gilt der erste bleibende rosa Schein⁶⁾.

Manche Substanzen (Oxymethylene) müssen mit Natriumalkoholat in absolut alkoholischer Lösung (Indikator Phenolphthalein) titriert werden⁷⁾.

Anschutz und Schmidt⁸⁾ titrieren in Pyridinlösung mit Natronlauge und Phenolphthalein.

Hans und Astid Euler lösen Harzsäuren in Amylalkohol und titrieren mit Baratlösung⁹⁾.

Von Säuren werden in der Regel Salzsäure oder Schwefelsäure verwendet.

Letztere kann beim Arbeiten in alkoholischer Lösung nicht so gut gebraucht werden, weil die ausfallenden unlöslichen Sulfate das Erkennen der Endreaktion stören.

Die zum Auflösen der Substanz benutzten Flüssigkeiten (Alkohol, Äther usw.) müssen säurefrei sein oder vorher mit $\frac{n}{10}$ -Lauge genau neutralisiert werden.

Als Indikatoren werden Phenolphthalein, Methylorange, Lacmoid, seltener Rosolsäure, Curcuma oder Lackmus verwendet. Auf Kohlensäure ist immer entsprechend Rücksicht zu

¹⁾ M 6, 292 (1895)

²⁾ Ann 294, 171 (1896)

³⁾ Hans Mevrel, Festschr. f. Ad. Lieben (1906), S. 469 — Ann 351, 269 (1907)

⁴⁾ B 37, 3096 (1904)

⁵⁾ Vesterberg, Arkiv för Kemi etc. 2, Nr. 37, 1 (1907)

⁶⁾ Hirsch, B 35, 2874 (1902) — Schmutolla, B 35, 3903 (1902) — Kanitz, B 36, 400 (1903) — Schwarz, Ztschr. f. off. Ch. 11, 1 (1903) — Holde und Schwarz, B 40, 88 (1907)

⁷⁾ Rabe, Ann 332, 32 (1904)

⁸⁾ B 35, 3467 (1902)

⁹⁾ B 40, 4763 (1907)

nehmen. Bei dunkel gefärbten Flüssigkeiten ist oft Alkaliblau¹⁾ mit Vorteil anwendbar.

Bei Verwendung von Methylorange ist für gelb gefärbte Flüssigkeiten Zusatz von Indigosulfosaure zu empfehlen.²⁾

Fast noch wichtiger scheint nach Luther³⁾ der Indigozusatz bei der genauen Titration farbloser Lösungen mit Methyl- bzw. Äthylorange zu sein. Um bei der Titration mit carbonathaltigen Laugen deutliche Endpunkte zu erhalten, verfährt man nach dem Vorschlage von Kuster⁴⁾ derart, daß man sich durch Sättigen einer Methylorangefärbung mit Kohlendioxyd eine „Normalfarbe“ herstellt, auf die titriert wird. Da die Farbübergänge rot-orange-gelb besonders bei verdünnten Lösungen sehr allmählich sind, so kann man leicht über den Endpunkt im Unsicheren sein. Hier hilft indigischwefelsaures Natrium sehr gut, denn die Farbe seiner Lösung ist nahezu komplementär zur „Normalfarbe“. Durch Mischungsverhältnisse, die durch Probieren schnell zu finden sind, kann man es leicht erreichen, daß das Farbstoffgemenge durch Kohlensäure ein fast neutrales Grau erhält. Genugend verdünnte Lösungen erscheinen dann nahezu farblos. Der Umschlag von violett über farblos nach grün, den ein derartiges Gemenge von Methylorange und indigischwefelsaurem Natrium beim Titrieren gibt, ist sehr ausgesprochen und erleichtert das Titrieren — besonders bei verdünnten Lösungen — ganz ungemein. Man titriert auf farblos (grün). Da Indigischwefelsäure durch überschüssiges Alkali gelb gefärbt wird, so ist die ganze Farbenskala, die etwa bei der Titration eines Alkalis mit Säure durchlaufen wird, folgende: gelb, grün, farblos (grün), violett. Diese Mannigfaltigkeit hat den Vorzug, daß man auf die Annäherung an den Endpunkt vorbereitet wird. Ein Übertitrieren ist daher auch bei rascher Arbeit leicht zu vermeiden.

Hewitt⁵⁾ empfiehlt das p-Nitrobenzolzazo- α -naphthol (NO_2 , C_6H_4 , $\text{N N C}_{10}\text{H}_6$, OH , bzw. KNO_2 , C_6H_4 , $\text{N N C}_{10}\text{H}_6\text{O}$), welches in neutraler Lösung gelbbraun ist und durch Alkali violett wird, und ganz besonders auch das Nitrosulfobenzolzazo- α -Naphthol (NO , SO_3H , C_6H_3 , $\text{N N C}_{10}\text{H}_6\text{OH}$). Das letztere, in neutraler Lösung schwach gelb, wird durch Alkali intensiv purpurrot. Mit beiden Indikatoren erhält man ebenso scharfe Resultate wie mit Phenolphthalein.

Als Kuriosum sei auch der Versuch von Richards⁶⁾ erwähnt, den Neutralisationspunkt durch den Geschmacksinn zu bestimmen.

Aber nicht nur Carbonsäuren, sondern auch gewisse Phenole,

¹⁾ Marke II OLA der Höchster Farbwerke, siehe Freundlich, Ost. Ch. Ztg. **4**, 441 (1901).

²⁾ Hallstrom, B. **38**, 2288 (1905). — Kirschnick, Ch. Ztg. **31**, 960 (1907). — Luther, Ch. Ztg. **31**, 1172 (1907).

³⁾ Z. anorg. **13**, 134 (1897). Die theoretischen Ausführungen daselbst S. 144 sind übrigens nach Luther nicht richtig.

⁴⁾ Analyst **33**, 85 (1908).

⁵⁾ Am. **20**, 125 (1898). — S. auch Kastle, Am. **20**, 466 (1898).

wie Pikrinsäure¹⁾, Salicylamid²⁾, Salicylsäurehydrazid³⁾, Oxymethylenverbindungen⁴⁾, wie z. B. Acetyldibenzoylmethan⁴⁾, Oxymethylenacetessigsäure⁵⁾, Oxylactone wie Tetrinsäure⁶⁾ und Tetronsäure⁶⁾, Naphthooxycumarin⁷⁾, Hydroresorcin⁸⁾, 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon⁴⁾, Oxybetaine⁹⁾ und endlich Saccharin¹⁰⁾ lassen sich glatt in wässriger oder alkoholischer Lösung titrieren.

Ebenso reagieren manche Aldehyde, wie Glyoxal¹¹⁾, Salicylaldehyd, p-Oxybenzaldehyd und Vanillin, feiner substituierte Ketone, wie Monochloraceton und Bromacetophenon mit Phenolphthalein als Indikator wie einbasische Säuren¹²⁾.

Andererseits zeigen, wie schon S. 555 erwähnt, gewisse Aminosäuren infolge intramolekularer Kompensation eine Abschwächung des sauren Charakters, die bis zur vollständigen Neutralität gehen kann.

Über Titration der Säureamide und Lactone sowie über verzögerte Neutralisation (Pseudosäuren) siehe Seite 613 und 855¹³⁾.

3 Indirekte Methoden

Die indirekten Methoden zur Basizitätsbestimmung organischer Säuren lassen sich nach der Art der durch die Säure verdrängten Substanz unterscheiden als

- A Carbonatmethode,
- B Ammoniakmethode,
- C Schwefelwasserstoffmethode,
- D Jod-Sauerstoffmethode

1) Kuster, B. 27, 1102 (1894) — Kuster hat die Titrierbarkeit der Pikrinsäure zu einer quantitativen Bestimmungsmethode für die Additionsprodukte derselben mit Kohlenwasserstoffen, Phenolen usw. ausgearbeitet. Siehe S. 323.

2) Hans Meyer, M. 28, 1382 (1907).

3) S. auch Diels und Stein, B. 40, 1622 (1907).

4) Knorr, Ann. 208, 70 (1896).

5) Claisen, Ann. 297, 14 (1897).

6) Wolff, Ann. 291, 226 (1896).

7) Runkel, Diss., Bonn 1902, S. 31.

8) Schilling und Voilander, Ann. 308, 184 (1899).

9) Hans Meyer, M. 26, 1311 (1905) — Kirpal, M. 29, 472 (1908).

10) Hans Meyer, M. 21, 945 (1900) — Glucksmann, Pharm. Post. 34, 234 (1901).

11) S. auch Harries und Temme, B. 40, 165 (1907).

12) Welmans, Pharm. Ztg. 1898, 634 — Astruc und Murco, C. r. 131, 943 (1901) — Hans Meyer, M. 24, 833 (1903) — Die Angabe von Astruc und Murco, daß auch das Piperonal sich titrieren lasse, ist irrtümlich, dasselbe reagiert vielmehr gegen Phenolphthalein vollkommen neutral.

13) Über die Acidimetrie organischer Säuren siehe auch noch Degener, Festschrift der Herzogl. Techn. Hochschule in Braunschweig, Friedr. Vieweg u. S. (1897), S. 451 ff. — Imbert und Astruc, C. r. 130, 35 (1900) — Astruc, C. r. 130, 253 (1900) — Wegscheider, M. 21, 626 (1900) — Wigner und Hildebrandt, B. 36, 4129 (1903).

A. Carbonatmethode (Goldschmiedt und Hemmelmayr)¹⁾

Eine gewogene Menge Substanz (0.5—1 g) wird in Lösung in ein Kolbchen mit dreifach durchbohrtem Stopfen gebracht. Durch eine Bohrung geht ein bis knapp unter den Stopfen reichendes, auf steigendes Kugelrohr, durch die zweite ein bis an den Boden des Kolbchens reichendes, ausgezogenes und am unteren Ende hakenförmig nach aufwärts gebogenes Glasrohr, die dritte Bohrung trägt einen kleinen Tropftrichter mit Hahn, dessen unteres Ende ebenfalls ausgezogen und hakenförmig aufgebogen ist und unter das Niveau der Flüssigkeit taucht.

Durch diesen kleinen Trichter läßt man in siedendem Wasser aufgeschwemmtes kohlensaures Barium zur schwach kochenden Lösung sukzessive hinzutreten.

Das entbundene Kohlendioxyd wird durch einen langsamen Strom kohlensaurefreien Luft durch zwei Chlorcalciumröhrchen in einen gewogenen Absorptionsapparat übergeführt.

Man läßt erkalten, kocht nochmals auf und wägt das Absorptionsrohr nach dem Erkalten im Luftströmung²⁾.

B. Ammoniakmethode (Parke C Mc Jhney).³⁾

Die Saure (ca. 1 g) wird in überschüssiger alkoholischer Kalilauge gelöst (der Alkoholgehalt der Lösung soll gegen 93 Proz betragen) und auf 250 ccm gebracht. Man leitet eine Stunde lang Kohlendioxyd durch die Flüssigkeit, bis alles freie Alkali als Carbonat und Bicarbonat gefällt ist, filtriert, wäscht mit 50 ccm 93 proz Alkohol, destilliert das Lösungsmittel ab und versetzt den Rückstand mit 100 ccm einer 10 proz Salmiaklösung.

Das Kaliumsalz der Saure zersetzt das Chlorammonium unter Entbindung der äquivalenten Menge Ammoniak, welches abdestilliert und in gewöhnlicher Weise titriert wird.

Da 100 ccm 93 proz Alkohols so viel Alkalicarbonat lösen, als 0.34 ccm Normalsäure entspricht, muß bei der Berechnung eine entsprechende Korrektur angebracht werden.

Auch muß man, durch eine blinde Probe, bei der man 100 ccm der Salmiak-Lösung ebenso lange kochen läßt wie bei dem Versuche (etwa 1—2 Stunden), konstatieren, wieviel Ammoniak durch Dissoziation des Salmiaks mit den Wasserdämpfen flüchtig ist, und dies in Rechnung ziehen.

Die Methode gibt bei den schwächeren Fettsäuren gute Resultate und wird namentlich bei dunkel gefärbten Lösungen, welche keine Titration gestatten, mit Vorteil angewandt.

¹⁾ M 14, 210 (1893)

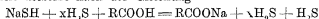
²⁾ Über ein auf der Zersetzung von Natriumbicarbonat beruhendes Verfahren siehe Vohl, B 10, 1807 (1877) und C Jehn, B 10, 2108 (1877)

³⁾ Am 16, 408 (1894)

F. Jean¹⁾ bestimmt in ähnlicher Weise die Acidität bzw. Alkalinität gefärbter Substanzen. Bei alkalischer Reaktion wird eine bekannte Menge Substanzlösung mit überschüssigem Ammoniumsulfat destilliert und das übergehende Ammoniak mit Salzsäure titriert. Säuren werden mit gemessener überschüssiger Kalilauge versetzt, Ammoniumsulfat zugesetzt und das bei der Destillation übergehende Ammoniak in Rechnung gestellt.

C. Schwefelwasserstoffmethode (Fritz Fuchs)²⁾

Bringt man einen carboxylhaltigen Körper mit einer in Schwefelwasserstoffatmosphäre befindlichen Sulfhydratlösung zusammen, so entwickelt derselbe nach der Gleichung



für jedes Volum durch Metall ersetzbaren Wasserstoffs zwei Volumina Schwefelwasserstoff

Phenolisches und alkoholisches Hydroxyl, sowie Hydroxyl der Oxy Säuren reagieren nicht mit den Sulfhydraten.

Lactone (Phthalid, Phenolphthalein) sind im allgemeinen ohne Einwirkung. Alkoholische Lactonsäuren (Cantharsäure) können aber partiell aufgespalten werden (Hans Meyer und Krczmar³⁾).

Bereitung der Lösung

Die zu benutzende Lauge darf nicht konzentriert sein, weil die meisten Alkalisalze in konzentrierter Sulfhydratlösung schwer löslich sind, und so die vollständige und schnelle Einwirkung verhindert würde.

Man benutzt daher eine höchstens 10 proz. Kalilauge, welche vor Anstellung des Versuches zur Entfernung von Kohlensäure mit Barytwasser aufgeköcht wird. Man läßt, in geschlossener Flasche, das Bariumcarbonat sich absetzen und gießt nun die erkaltete, klare Lösung in das Kolbchen, welches zum Versuche dienen soll. Nun leitet man Schwefelwasserstoff im Überschusse ein, wodurch auch das in Lösung befindliche Barythydrat in Hydrosulfid verwandelt wird, und daher auf den Gang der Analyse keinen Einfluß ausübt.

Ausführung der Analyse

Die Bestimmung des entwickelten Schwefelwasserstoffs kann

a) volumetrisch,

b) titrimetrisch

erfolgen. Bequemer und daher in den meisten Fällen empfehlenswerter ist die erstere Methode.

a) Volumetrische Bestimmung

Die Analyse erfolgt nach dem Prinzip der Viktor Meyerschen Dampfdichtebestimmung.

¹⁾ Ann. chim. anal. appl. 1897, II, 145.

²⁾ M. 9, 1132, 1113 (1888), 11, 363 (1890).

³⁾ M. 19, 715 (1898).

Der Apparat (Fig 202) besteht aus einem langhalsigen Kolben A aus dickwandigem Glase und dem erweiterten Gasentwicklungsrohr B. Die Verbindung ist durch den Kautschukstopfen hergestellt, dessen eine Bohrung das Rohr B aufnimmt. In der zweiten befindet sich das Röhrchen mit der Substanz und darüber ein gleich kalibriger Glasstab. Vor Beginn des Versuches ist das Kolbchen zum größten Teile mit Schwefelwasserstoffgas gefüllt, im oberen Teile des Halses befindet sich etwas Luft.

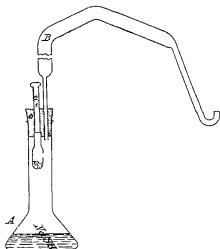


Fig 202

Das Gasentwicklungsrohr B ist mit trockener Luft gefüllt. Geht die Schwefelwasserstoff-Entwicklung vor sich, so verdrängt das entbundene Gas ein gleiches Volumen Luft, welches über Wasser in einer kubisierten Rohre aufgefangen wird.

Man wägt die feinsten, getrocknete Substanz (ca 0,5 g) in dem Röhrchen ab, schiebt von oben den Glasstab ein bis zur Marke 1, welche in Form eines Feilstriches an letztem angebracht ist, sodann drückt man von unten das

Substanzröhrchen so weit in die Öffnung, bis es den Glasstab berührt.

Nun wird der Kolben gasdicht mit dem Gasentwicklungsrohr verbunden.

Man läßt einige Minuten stehen, damit die durch das Anfassen etwas erwärmten Stellen sich wieder abkühlen, bringt dann das Capillarrohr unter die gefüllte Meßrobre und drückt den Glasstab bis zur Marke 2 herab, wobei man den Stopfen und nicht das Glas festhält.

Nach wenigen Minuten ist die Gasentwicklung beendet.

Die Berechnung erfolgt nach der Formel

$$G = \frac{1/2 V (b - w)}{760 (1 + 0,00366 t)} \cdot 0,0000896 = \frac{V (b - w) \cdot 0,0000005895}{1 + 0,00366 t}$$

in welcher

G das Gewicht an ersetzbarem Wasserstoff,
V das abgelesene Volumen,
b den Barometerstand,

w die bei Temperatur t entsprechende Tension des Wasserdampfes,
 0 0000896 das Gewicht eines Kubikzentimeters Wasserstoff
 bei 0° und 760 mm

bedeutet

Für einen zweiten oder dritten Versuch kann dieselbe Lösung benutzt werden, es ist nur nötig, vor jedem neuen Versuche das Gasentwicklungsrohr mit frischer, getrockneter Luft zu füllen

Titrimetrische Bestimmung

Zur jodometrischen Bestimmung des Schwefelwasserstoffs wird man einen kurzhalssigen Kolben und ein kurzes Gasentwicklungsrohr benutzen, um den Apparat leicht mit Schwefelwasserstoff füllen zu können (Fig 203)

Wenn die Substanz in den Stopfen justiert ist, wirft man in das Kolbchen ein Stückchen Weinsäure oder Oxalsäure — ca $\frac{1}{4}$ g — und verschließt mit dem Kautschukstopfen. Der sich entwickelnde reine Schwefelwasserstoff verdrängt die Luft vollkommen aus dem Apparate

Nach beendeter Gasentwicklung legt man ein kleines Becherglas vor, welches mit konzentrierter Kalilauge gefüllt ist. Da die Lauge den Schwefelwasserstoff stark absorbiert, so steigt sie im Entwicklungsrohr etwas empor, es ist dies jedoch ein Fehler, der sich im Verlaufe des Versuches von selbst korrigiert

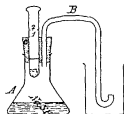


Fig 203

Man läßt nun die Substanz in die Sulphydratösung fallen und den entwickelten Schwefelwasserstoff von der Lauge absorbieren

Nach Beendigung der Gasentwicklung (1—5 Minuten) senkt man langsam das Becherglas mit der Lauge, um das Gas wieder unter den ursprünglichen Druck zu stellen. Man spült die Lauge in einen geräumigen Kolben, spült auch das aus dem Apparate gezogene Entwicklungsrohr ab, verdünnt mit Wasser auf ca $\frac{1}{2}$ Liter, neutralisiert mit Essigsäure und titriert nach Zusatz von etwas Stärke- lösung mit Jodlösung

Es entspricht



Man hat bloß das Gewicht des verbrauchten Jodes durch 2×126.5 zu dividieren, um das Gewicht des ersetzbaren Wasserstoffs zu erhalten

Der Fehler, der durch das Hinabdrukken des Glasstabes entsteht, kann durch eine blinde Probe bestimmt werden, ist aber so klein, daß er meistens vernachlässigt werden kann

Nach einer späteren Mitteilung von Fuchs¹⁾ über das Verhalten der substituierten Phenole usw. gegen Alkalisulphydrat lassen sich folgende Regeln aufstellen

1 Einatomige, halogen-substituierte Phenole wirken gar nicht, zweiatomige mit einem Hydroxyl auf die Sulphydrat-Lösung

2 Beim Eintritt einer Nitrogruppe in ein Phenol ermöglicht nur die Besetzung der Para-Stellung zum Hydroxyl eine Einwirkung

3 Unter gewissen Umständen kann auch durch den Eintritt von Carbonylgruppen der Phenolhydroxylwasserstoff Säurecharakter erlangen (Methylphloroglucine)

Von diesen Fällen abgesehen, gibt die Methode ein Mittel an die Hand, Phenol- resp. Alkohol-Hydroxyl von Carboxyl zu unterscheiden, was

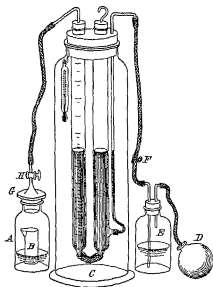
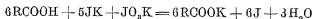


Fig. 204

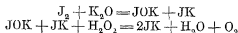
durch die beiden vorhergenannten Methoden nicht mit Bestimmtheit erreicht wird

D. Jod-Sauerstoffmethode (Baumann-Kux).²⁾

Diese Methode beruht auf der Ausscheidung von Jod aus Jodkalium und jodsaurem Kalium durch selbst ganz schwache³⁾ organische Säuren nach der Gleichung



Das ausgeschiedene Jod wird mit alkalischer Wasserstoffsulphydryd-Lösung gemischt und der entwickelte Sauerstoff gemessen



Man benutzt zu den gasvolumetrischen Bestimmungen ein etwas modifiziertes Wagner-Knopsches Azotometer⁴⁾ (Fig. 204)

Der Apparat besteht aus einem Zersetzungsgefäß A, auf dessen Boden in der Mitte ein kleiner, ca 20 cm fassender Glaszylinder B

¹⁾ M 11, 363 (1890)

²⁾ Z anal 32, 129 (1893)

³⁾ Siehe übrigens Dimroth, Ann 835, 4 (1904)

⁴⁾ Z anal 18, 389 (1874)

aufgeschmolzen ist, und einem großen, mit Wasser gefüllten Glaszylinder C, in dessen Deckel zwei kommunizierende Buretten befestigt sind. Außer den letzteren befindet sich in dem großen Zylinder noch ein Thermometer. Die Füllung der Buretten mit Wasser geschieht durch Luftdruck, welchen man durch Kompression eines Kautschukballes D erzeugt und auf ein mit Wasser gefülltes, durch einen Schlauch mit den Buretten in Verbindung stehendes Gefäß E einwirken läßt. Der Gummischlauch ist mit einem Quetschhahn F versehen, welchen man beim Füllen und Ablassen des Wassers öffnet. Das Zersetzungsgefäß ist mit einem Kautschukstopfen oder gut eingewebenen Glasstopfen G mit Hahn H verschließbar, durch dessen Mitte eine Glasrohre geht, welche durch einen Gummischlauch mit der graduirten Burette in Verbindung steht. Durch Luft des Hahnes H, der gut eingefettet sein muß, sorgt man vor Beginn des Versuches für Druckausgleich.

Vor und nach der Bestimmung wird das Zersetzungsgefäß in einen Behälter mit Wasser gestellt, welches dieselbe Temperatur haben muß wie das Wasser in dem großen Glaszylinder.

Als Reagenzien dienen

- 1 Jodkalium, welches ebenso wie das
- 2 jodsaure Kalium absolut saurefrei sein muß,
- 3 Wasserstoffsuperoxyd in 2—3proz. Lösung,
- 4 Kalilauge, aus gleichen Teilen Kalhydrat und Wasser bereitet,
- 5 frisch ausgekochtes (kohlenstoffreies) destilliertes Wasser

Ausführung des Versuches

Zunächst 0,2 g feingepulvertes Kaliumjodat und 2 g Jodkalium werden mit etwa 0,1—0,2 g der Saure und 40 ccm Wasser in ein gut schließendes Stöpselglas gebracht und entweder 12 Stunden in der Kälte oder $\frac{1}{2}$ Stunde bei 70—80° stehen gelassen, bis das Jod vollständig ausgeschieden ist. Hierauf spült man den Inhalt des Stöpselglases mit höchstens 10 ccm Wasser in den äußeren Raum des Entwicklungsgefäßes.

Alsdann stellt man eine Mischung von 2 ccm Wasserstoffsuperoxydlösung und 4 ccm Kalilauge her, wobei schwache Erwärmung des Gemisches eintritt, welche man durch Einstellen des Gefäßes in kaltes Wasser annulliert.

Das Wasserstoffsuperoxyd darf erst kurz vor der Analyse alkalisch gemacht werden, da sich das alkalische Wasserstoffsuperoxyd bei längerem Stehen unter Sauerstoffentwicklung zersetzt. Die alkalische Lösung wird mittels eines Glastrichters in den kleinen Glaszylinder des Entwicklungsgefäßes gegossen, derselbe fest mit dem Kautschukstopfen verschlossen und in das Kühlwasser gehängt, welches dieselbe Temperatur besitzt wie das Wasser des Gasmeßapparates.

Nach etwa 10 Minuten, während welcher Zeit der oberhalb des

Stopfens befindliche Glashahn H geluftet war, drückt man denselben fest und beobachtet nach weiteren 5 Minuten, ob sich der Flüssigkeitsspiegel in den Buretten, welche vorher auf 0 eingestellt wurden, verändert

Eventuell wäre der Glashahn nochmals 5 Minuten offen zu halten

Nach Ausgleich der Temperatur läßt man durch Öffnen des Quetschhahnes F ungefähr 30—40 ccm Wasser aus den Buretten abfließen, nimmt das Entwicklungsgefäß aus dem Wasser, faßt dasselbe mittels eines kleinen Handtuches an dem oberen Rande, ohne die Wandungen mit der Hand zu berühren, und bringt die Flüssigkeit in eine drehende Bewegung, ohne jedoch Wasserstoffsuperoxyd aus dem Glaszylinder treten zu lassen

Nun mischt man, ohne die drehende Bewegung zu unterbrechen, plötzlich die beiden Flüssigkeiten miteinander, schüttelt noch einige Male kräftig durch und setzt das Gefäß in das Kühlwasser zurück

Die Entwicklung des Sauerstoffs findet sofort statt und ist in wenigen Sekunden beendet. Nachdem das Gefäß etwa 10 Minuten in dem Kühlwasser gestanden, bringt man den Flüssigkeitsstand in den beiden Buretten auf gleiche Höhe und liest ab

Die Anzahl der gefundenen Kubikzentimeter multipliziert man mit der betreffenden Zahl der Baumannschen¹⁾ Tabelle (siehe S 584 und 585) und erhält so direkt das Gewicht des Carboxylwasserstoffs

Eine jodometrische Methode zur Bestimmung von Säuren hat auch M. Grogei ausgearbeitet²⁾

Mittels dieses Verfahrens konnte Dimroth³⁾ auch langsam ketisierbare Enolester titrieren

4. Bestimmung der Carboxylgruppen durch Esterifikation

In sehr vielen Fällen kann man die Unterscheidung von Phenol- und Carboxylwasserstoff durch Esterifikation der Substanz mit Salzsäure oder Schwefelsäure und Alkohol bewirken

Es empfiehlt sich stets, die Methyl ester darzustellen, die fast immer leichter kristallisieren, höheren Schmelzpunkt besitzen⁴⁾ und sich leichter bilden⁵⁾

Es ist auch nicht immer gleichgültig, ob man Salzsäure oder Schwefelsäure verwendet

So kann bei ungesättigten Säuren der Fettreihe (Crotonsäure, Linolensäure) bei Verwendung von Salzsäure Anlagerung derselben

¹⁾ Z. ang. 4, 328 (1891)

²⁾ Z. ang. 3, 353, 385 (1890) — Fuiry, Am. 6, 341 (1885) — Fessel, Z. anorg. 23, 87 (1900)

³⁾ Siehe S 495 — Ferner Feder, Ztschr. Unters. Nahr. Gen. 12, 216 (1906) (Titration der Pikrinsäure)

⁴⁾ Siehe S 107

⁵⁾ Siehe hierzu die interessanten Angaben von W. Kuster, Z. physiol. 54, 501 (1908)

stattfinden, so daß überhaupt auf diese Weise kein reiner Ester erhältlich ist. Schwefelsäure führt aber hier zum Ziele.¹⁾

Kocht man Jodpropionsäure mit 1proz. alkoholischer Salzsäure, so entsteht Chloipropionsäureester. Dagegen wird der Jodpropionsäureester sogleich vollkommen rein erhalten, wenn an Stelle von Salzsäure Schwefelsäure genommen wird.²⁾

Zur Esterifizierung mittels Salzsäure oder Schwefelsäure³⁾ und Alkohol empfiehlt sich in vielen Fällen die Vorschrift von E. Fischer und Speier⁴⁾, wonach die zu veresternde Säure mit der zwei- bis sechsfachen Menge absoluten Alkohols, der einige Procente (1—5) Salzsauregas⁵⁾ oder vielfach noch besser Schwefelsäure enthält, etwa 4 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht wird.

Schwer lösliche Säuren, die beim Kochen stoßen, erhitzt man im Einschlußrohr auf 100°.

In manchen Fällen empfiehlt es sich auch, die Säure in warmer Schwefelsäure zu lösen und diese Lösung in Alkohol zu gießen (Schleimsäure⁶⁾). Dieses Verfahren bewahrt sich namentlich auch dann, wenn die Säure selbst mittels konzentrierter Schwefelsäure gewonnen wird, man gießt dann das Reaktionsgemisch direkt unter Kühlung in den Alkohol und erhitzt noch kurze Zeit auf dem Wasserbade (Acetondicarbonsäure⁷⁾, Cumalinsäure).

Auch läßt man die Säure auf ein in Alkohol suspendiertes Salz der Säure einwirken.⁸⁾

Die Pyridindicarbonsäuren geben beim Einleiten von Salzsäure in ihre alkoholische Lösung zuerst eine Ausscheidung der unlöslichen Chlohydrate, die sich erst beim andauernden Einleiten von Salzsäuregas in die kochende Flüssigkeit unter Esterbildung lösen.

Auch andere Säuren (Salicylsäuren⁹⁾) erfordern zur vollständigen Esterifizierung andauerndes Kochen unter Einleiten von Salzsäuregas.

Nach Salkowski¹⁰⁾ gehen dagegen aromatische Aminosäuren, deren

¹⁾ Bedford, Diss., Halle 1906, S. 30.

²⁾ Fittig u. Wolff, Ann. 216, 128 (1882) — Otto, B. 21, 97 (1888) — Flürscheim, J. pr. (2), 68, 345 (1903).

³⁾ Esterifizieren mit Salpetersäure: Beilstein, D. R. P. 80711 (1895) — Wolfenstein, B. 25, 2780 (1892), mit Kaliumbisulfat D. R. P. 23775 (1882) — Benzol-(Naphthalin-)Sulfosäure: Krafft u. Roos, B. 20, 2823 (1893) — D. R. P. 69115 (1894) — D. R. P. 76574 (1894).

⁴⁾ B. 28, 1150, 3252 (1895) — Vgl. Markownikoff, B. 6, 1177 (1873).

⁵⁾ Zur Darstellung des säurehaltigen Alkohols leitet man in eine mit absolutem Alkohol beschickte Stopselflasche, deren Tara und Bruttogewicht man kennt, einige Zeitlang trockenes Salzsäuregas ein, und bestimmt durch nochmalige Wägung die Menge der aufgenommenen Salzsäure. Durch Verdünnung kann man dann leicht einen Alkohol von gewünschtem Salzsäuregehalt darstellen.

⁶⁾ Malaguti, Ann. Chim. Phys. (2), 68, 86 (1836).

⁷⁾ D. R. P. 32245 (1884) — Pechmann, Ann. 261, 155 (1891).

⁸⁾ Ann. 52, 283 (1844) — Pierre und Puchot, Ann. 163, 272 (1872) — Hlasitzky und Habermann, Ann. 155, 127 (1870) — Tiemann, B. 27, 127 (1894) — Conrad, Ann. 204, 126 (1880), 218, 131 (1883).

⁹⁾ V. Meyer und Sudborough, B. 27, 1581 (1894).

¹⁰⁾ B. 28, 1922 (1895) — J. pr. (2), 68, 347 (1903).

Gewicht eines Kubikcentimeters Wasserstoff in Milligramm
bei einer Temperatur von

(Werte von

Nach Anton

Man bringe — zur Reduktion der Quecksilbersäule auf 0° von dem Barometer
3 mm

Barometer stand	10° C	11° C	12° C	13° C	14° C	15° C	16° C	17° C
mm	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg
700	0 07851	0 07816	0 07781	0 07746	0 07711	0 07675	0 07639	0 07603
702	0 07874	0 07839	0 07804	0 07769	0 07733	0 07697	0 07661	0 07625
704	0 07896	0 07861	0 07826	0 07791	0 07756	0 07720	0 07684	0 07648
706	0 07919	0 07884	0 07848	0 07813	0 07778	0 07742	0 07706	0 07670
708	0 07942	0 07907	0 07871	0 07836	0 07800	0 07774	0 07729	0 07692
710	0 07964	0 07929	0 07893	0 07858	0 07823	0 07787	0 07750	0 07714
712	0 07987	0 07952	0 07917	0 07881	0 07845	0 07809	0 07772	0 07736
714	0 08009	0 07975	0 07939	0 07903	0 07868	0 07832	0 07795	0 07759
716	0 08032	0 07997	0 07961	0 07924	0 07889	0 07854	0 07817	0 07781
718	0 08055	0 08019	0 07984	0 07948	0 07912	0 07876	0 07840	0 07803
720	0 08078	0 08043	0 08007	0 07971	0 07935	0 07899	0 07862	0 07825
722	0 08101	0 08065	0 08029	0 07993	0 07957	0 07921	0 07884	0 07847
724	0 08123	0 08087	0 08052	0 08016	0 07979	0 07943	0 07907	0 07869
726	0 08146	0 08110	0 08074	0 08038	0 08002	0 07965	0 07929	0 07891
728	0 08169	0 08133	0 08097	0 08061	0 08024	0 07987	0 07951	0 07913
730	0 08191	0 08155	0 08120	0 08083	0 08047	0 08010	0 07973	0 07936
732	0 08215	0 08179	0 08142	0 08106	0 08069	0 08032	0 07995	0 07958
734	0 08237	0 08201	0 08164	0 08129	0 08091	0 08055	0 08018	0 07980
736	0 08259	0 08224	0 08187	0 08151	0 08114	0 08077	0 08040	0 08002
738	0 08282	0 08246	0 08209	0 08173	0 08136	0 08099	0 08062	0 08024
740	0 08305	0 08269	0 08233	0 08196	0 08158	0 08122	0 08084	0 08047
742	0 08328	0 08291	0 08255	0 08218	0 08181	0 08144	0 08106	0 08069
744	0 08351	0 08314	0 08277	0 08240	0 08203	0 08166	0 08129	0 08091
746	0 08373	0 08337	0 08300	0 08263	0 08226	0 08189	0 08151	0 08113
748	0 08396	0 08360	0 08322	0 08285	0 08248	0 08211	0 08173	0 08135
750	0 08419	0 08382	0 08344	0 08308	0 08270	0 08234	0 08195	0 08158
752	0 08441	0 08404	0 08368	0 08331	0 08293	0 08256	0 08218	0 08180
754	0 08464	0 08428	0 08390	0 08353	0 08315	0 08278	0 08240	0 08202
756	0 08487	0 08450	0 08413	0 08376	0 08338	0 08301	0 08262	0 08224
758	0 08510	0 08472	0 08435	0 08398	0 08360	0 08323	0 08285	0 08246
760	0 08533	0 08496	0 08458	0 08420	0 08382	0 08345	0 08307	0 08269
762	0 08555	0 08518	0 08481	0 08443	0 08405	0 08367	0 08329	0 08291
764	0 08578	0 08541	0 08503	0 08465	0 08428	0 08389	0 08352	0 08313
766	0 08601	0 08563	0 08525	0 08487	0 08450	0 08412	0 08374	0 08335
768	0 08624	0 08586	0 08549	0 08511	0 08473	0 08434	0 08396	0 08357
770	0 08646	0 08608	0 08571	0 08533	0 08495	0 08456	0 08418	0 08380

für einen Barometerstand von 700—770 mm und für eine Tem-
10—25° C

$$\left(b - \omega \right) 0.089523 \\ 760 \left(1 + 0.00366 t \right)$$

Baumann

stand für T=10—12° C 1 mm, für T=13—19° C 2 mm, für T=20—25° C
in Abzug

18° C	19° C	20° C	21° C	22° C	23° C	24° C	25° C	Barometer stand
mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mm
0 07507	0 07529	0 07493	0 07455	0 07417	0 07380	0 07340	0 07300	700
0 07588	0 07552	0 07515	0 07477	0 07439	0 07401	0 07362	0 07322	702
0 07610	0 07574	0 07537	0 07499	0 07461	0 07422	0 07383	0 07344	704
0 07633	0 07595	0 07559	0 07521	0 07483	0 07444	0 07405	0 07366	706
0 07655	0 07618	0 07581	0 07543	0 07505	0 07466	0 07427	0 07387	708
0 07677	0 07640	0 07603	0 07565	0 07527	0 07487	0 07449	0 07409	710
0 07699	0 07662	0 07625	0 07587	0 07548	0 07509	0 07470	0 07431	712
0 07722	0 07684	0 07646	0 07608	0 07570	0 07531	0 07492	0 07452	714
0 07743	0 07708	0 07668	0 07630	0 07592	0 07553	0 07513	0 07473	716
0 07765	0 07728	0 07690	0 07652	0 07614	0 07574	0 07535	0 07495	718
0 07788	0 07749	0 07712	0 07674	0 07635	0 07596	0 07557	0 07516	720
0 07809	0 07772	0 07734	0 07696	0 07657	0 07618	0 07579	0 07538	722
0 07831	0 07794	0 07756	0 07718	0 07679	0 07640	0 07600	0 07560	724
0 07854	0 07816	0 07778	0 07740	0 07701	0 07661	0 07621	0 07582	726
0 07876	0 07838	0 07800	0 07762	0 07723	0 07683	0 07643	0 07604	728
0 07898	0 07860	0 07822	0 07784	0 07744	0 07705	0 07665	0 07624	730
0 07920	0 07882	0 07844	0 07805	0 07766	0 07727	0 07687	0 07646	732
0 07942	0 07904	0 07866	0 07827	0 07788	0 07748	0 07708	0 07668	734
0 07964	0 07926	0 07888	0 07849	0 07810	0 07770	0 07730	0 07689	736
0 07986	0 07948	0 07910	0 07871	0 07831	0 07792	0 07752	0 07711	738
0 08009	0 07970	0 07932	0 07893	0 07853	0 07813	0 07774	0 07732	740
0 08030	0 07992	0 07954	0 07915	0 07875	0 07835	0 07795	0 07754	742
0 08053	0 08014	0 07976	0 07937	0 07897	0 07857	0 07817	0 07776	744
0 08075	0 08036	0 07998	0 07959	0 07919	0 07879	0 07838	0 07797	746
0 08097	0 08058	0 08020	0 07981	0 07940	0 07900	0 07860	0 07819	748
0 08119	0 08080	0 08042	0 08002	0 07962	0 07922	0 07881	0 07840	750
0 08141	0 08102	0 08063	0 08024	0 07984	0 07944	0 07903	0 07862	752
0 08163	0 08124	0 08085	0 08046	0 08006	0 07966	0 07925	0 07883	754
0 08185	0 08146	0 08107	0 08068	0 08028	0 07987	0 07947	0 07905	756
0 08207	0 08168	0 08129	0 08090	0 08050	0 08009	0 07968	0 07927	758
0 08229	0 08190	0 08151	0 08112	0 08071	0 08031	0 07990	0 07949	760
0 08251	0 08212	0 08173	0 08134	0 08093	0 08052	0 08012	0 07970	762
0 08273	0 08234	0 08195	0 08155	0 08115	0 08074	0 08033	0 07992	764
0 08295	0 08256	0 08217	0 08177	0 08137	0 08096	0 08055	0 08013	766
0 08318	0 08278	0 08239	0 08199	0 08158	0 08118	0 08076	0 08034	768
0 08341	0 08301	0 08261	0 08221	0 08180	0 08139	0 08098	0 08056	770

Carboxyl sich in einer aliphatischen Seitenkette befindet, in Form ihrer mineral-sauren Salze (auch Nitrate) beim Kochen mit Alkohol in die Ester über

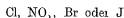
Andere Säuren wiederum vertragen keinen Zusatz von Mineralsäure, wie die Brenztraubensäure, deren Ester am besten durch mehrstündiges Kochen aquimolekularer Mengen der Komponenten entsteht¹⁾ und die Furalbrenztraubensäure²⁾ Orsellinsäure wird durch Erhitzen mit Alkohol auf 150° esterifiziert³⁾

Über die kombinierte Wirkung von Schwefelsäure und Salzsäure siehe Einhorn⁴⁾

Nach Viktor Meyer⁵⁾ bilden Säuren, welche die Gruppierung



enthalten, mit Alkohol und Salzsäure keinen Ester, wenn sich an den tertiären äußeren Kohlenstoffatomen die Gruppen



befinden, während die Gruppen mit kleinerem Molekulargewichte



die Esterifikation stark verzögern und erschweren

Diese „sterischen Hinderungen“ können zu Konstitutionsbestimmungen verwertet werden

Die Esterifizierung mittels Schwefelsäure und Alkohol kann nach drei verschiedenen Methoden erfolgen erstens nach der bisher beschriebenen, bei welcher der Alkohol das Lösungsmittel bildet, und die Mineralsäure als Katalysator dient, zweitens in der Form, in der die Acetylierungen und Acylierungen überhaupt vorgenommen werden, wobei die Carbonsäure (resp. ein Derivat derselben) das Medium bildet, in dessen Schoße sich die Esterifikation abspielt, und endlich drittens nach dem im folgenden beschriebenen Verfahren von Hans Meyer⁶⁾

Wenn sich auch viele Säuren in Schwefelsäure „unverändert“ lösen mögen, so wird doch im allgemeinen Bildung von gemischten Anhydriden erfolgen und namentlich dann, wenn diese Lösung erst beim Erwärmen oder längeren Stehen zu erzielen ist. Man kann

¹⁾ L. Simon, These Paris (1895)

²⁾ Romer, B 81, 281 (1898) — Siehe auch Berthelot, Jb 1858, 419 — Erlenmeyer, Jb 1874, 572 und ferner S 24

³⁾ Zopf, Ann 336, 47 (1904)

⁴⁾ Ann 311, 43 (1900) — Fortner, M 22, 939 (1901) — D R P 97333 (1898)

⁵⁾ Literatur M u J 2, 543, Ann

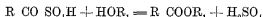
⁶⁾ M 24, 840 (1903), 25, 1201 (1904)

alsdann beobachten, daß die ursprünglich schwer lösliche oder unlösliche organische Säure nicht mehr durch Abkühlen oder Impfen mit festen Partikeln der Säure zur Wiederausscheidung gebracht werden kann

Die so entstandenen Acylschwefelsäuren¹⁾



reagieren nun ebenso glatt und rasch auf zugefügten Alkohol nach der Gleichung



wie die analog konstituierten Säurechloride. Es folgt daraus, daß dieses Verfahren vor der sonst üblichen Esterifizierungsmethode den Vorteil besitzt, außerordentlich rasch ausführbar zu sein. Weiter kann man, falls die Besonderheiten des Falles es erfordern,²⁾ im offenen Gefaße bei Temperaturen arbeiten, welche den Siedepunkt des Alkohols weit übersteigen (bis 140°), und endlich lassen sich viele Carbonsäuren, welche z. B. wegen ihrer Schwerlöslichkeit in alkoholischer Lösung nur schwer reagieren, auf die geschilderte Weise rasch und glatt verestern. Das Verfahren ist namentlich für aromatische Aminosäuren und Pyridincarbonsäuren vorteilhaft.

Natürlich verbietet sich dagegen die Anwendung der konzentrierten Mineralsäure, wenn dieselbe zerstörend oder verändernd einwirkt, indessen sind derartige Fälle nicht so sehr häufig, als man wohl gewöhnlich glaubt, auch intensive Färbungen, welche sich oftmals, namentlich beim Erwärmen, zeigen, beruhen zumeist nur auf unschuldiger „Halochromie“.

Die Versuche werden meist folgendermaßen ausgeführt. Die fein gepulverte, aber nicht besonders sorgfältig getrocknete Substanz wird mit dem 5- bis 10fachen Gewichte an reiner konzentrierter Schwefelsäure bis zur Lösung erwärmt und beobachtet, ob nach dem Wiedererkalten die Flüssigkeit klar bleibt. Im entgegenstehenden Falle wird wieder (über freier Flamme) erwärmt, bis nach nochmaligem Erkalten sich nichts mehr ausscheidet.

Nunmehr wird ohne besondere Vorsicht die der organischen Säure äquivalente Menge Methylalkohol oder ein kleiner Überschuß des letzteren zugegossen, die auftretende eheigische Reaktion durch Schütteln oder Rühren mit einem Glasstabe unterstützt und wieder erkalten gelassen. Die schwefelsäure Lösung wird nunmehr auf gepulverte krystallisierte Soda gegossen, wobei ohne die geringste Wärmeentwicklung Neutralisation erfolgt.

Der entstandene Ester wird nunmehr mittels Äther oder Chloroform aufgenommen, welche Lösungsmittel man zweckmäßig bereits der Krystallsoda zugemischt hat. Man kann auch den Alkohol, statt

¹⁾ Siehe auch S. 505.

²⁾ Beim Erhitzen auf ca. 100° wird sogar die Mellithsäure in den Neutral-ester verwandelt.

ihn direkt in die Acylschwefelsäurelösung zu gießen, vorerst in ein wenig Schwefelsäure eintragen und die erkaltete Lösung zusetzen.

In diesem Falle muß man zur Vollendung der Reaktion einige Zeit lang erwärmen oder längere Zeit in der Kälte stehen lassen.

Man kann übrigens sogar die Lösung des Esters in der konzentrierten Schwefelsäure (falls keine salzbildende Substanz vorliegt) direkt mit Chloroform ausschütteln. Das Chloroform pflegt dann im Scheidetrichter unterhalb der Schwefelsäure zu sein, doch wurde auch der umgekehrte Fall beobachtet —

Um die Ester zu isolieren, destilliert man die Hauptmenge des Alkohols, am besten im Kohlendioxidstrom — wenn notwendig im Vakuum — ab, versetzt mit verdünnter Sodaauslösung und schüttelt mit Äther, Chloroform oder Benzol aus. Viele Ester fallen schon auf Wasserzusatz zur Reaktionsflüssigkeit in fester Form aus. Wasserlösliche Ester (der Glykolsäure, Lavulinsäure, Weinsäure) werden nach Fischer und Speier am besten so isoliert, daß die Reaktionsflüssigkeit direkt durch langes Schütteln mit gepulvertem kohlensaurem Kalk neutralisiert, die gelösten Kalksalze durch Zusatz von Äther gefällt, das Filtrat auf dem Wasserbade vorsichtig eingedampft und der Rückstand im Vakuum fraktioniert wird ¹⁾

Die ebenfalls wasserlöslichen, leicht verseifbaren Ester der Pyridincarbonsäuren gewinnt man nach Hans Meyer ²⁾ am besten durch Lösen ihrer Chlorhydrate in Chloroform und Waschen mit sehr verdünnter Sodaauslösung.

Über den Zusatz weiterer Kondensationsmittel bei Esterifizierungen siehe S 506 und J K und M A Phelps Ch News 97 112 (1908) (Chlorzink).

Darstellung der Ester aus den Säurechloriden. Da nach der bereits beschriebenen ³⁾ Methode der Chloridbildung mittels Thionylchlorid die Säurechloride nunmehr leicht in reinem Zustande zugänglich sind, empfiehlt sich die Esterifikation mittels derselben in sehr vielen Fällen, da sie ermöglicht, mit einigen Zentigrammen sofort den reinen Ester zu gewinnen, was namentlich bei kostbaren Substanzen von Wichtigkeit ist.

Dabei ist es übrigens nicht immer nötig, das Säurechlorid zu isolieren. So erhält man z. B. ein Gemisch von 276 Teilen Salicylsäure und 188 Teilen Phenol 1—2 Stunden lang mit 236 Teilen Thionylchlorid auf 100—110°. Nach Beendigung der Gasentwicklung ist das entstandene Phenylsalicylat aus Alkohol umzukristallisieren ⁴⁾

Es sei im übrigen betont, daß o-Aldehyd- und Ketonensäuren beim Behandeln mit Thionylchlorid meist Derivate liefern, die den auf die

¹⁾ Isolieren von Aminosäureestern. Curtius, J pr (2), 87, 150 (1888) — E Fischer B 34, 433 (1901)

²⁾ M 22 112 Ann (1901)

³⁾ S 533

⁴⁾ Fr Pat 223188 (1890)

übrigen Esterifikationsmethoden isomere Ester liefern. Und zwar pflegen die mittels dieses Reagens erhaltenen Säurechloride die echten Aldehydsäureester und die Pseudoester der Ketonensäuren zu liefern (Hans Meyer¹⁾).

Im allgemeinen erfolgt die Umsetzung der Chloride momentan und unter Wärmeentwicklung, feste Chloride bringt man durch kurzes Kochen zur Reaktion. Gewisse diorthosubstituierte aromatische Säurechloride, indessen, wie dasjenige der symmetrischen Trichlorbenzoesäure²⁾, lassen sich nur sehr schwer oder — wie das Chlorid der 2,3,4,6-Tetrabrombenzoesäure³⁾ — überhaupt nicht durch Kochen mit Alkohol in den Ester verwandeln.

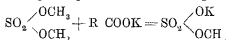
Mittels schwefliger Säure und Alkohol ist zuerst der *ψ*-Ester der Opionsäure gewonnen worden⁴⁾.

Esterifizierungen mittels athylschwefelsauren Kaliums haben in der Pyridinreihe gute Dienste geleistet⁵⁾.

Weit aussichtsvoller ist noch die Anwendung des Dimethylsulfats⁶⁾, das indessen wegen seiner großen Giftigkeit⁷⁾ mit aller Vorsicht zu verwenden ist.

Mittels desselben haben schon im Jahre 1835 Dumas und Peligot⁸⁾ Benzoesäureester erhalten. Es erlaubt infolge seines hohen Siedepunktes (188°) stets das Arbeiten in offenen Gefäßen und reagiert weit energischer als Halogenalkyl, nicht nur mit Hydroxyl-⁹⁾ und Amin-¹⁰⁾ Gruppen, sondern unter Umständen auch mit Lactonen, welche aufgespalten werden¹¹⁾.

Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung



unter Bildung von methylschwefelsaurem Salz

¹⁾ M 22, 787 (1901) — 25, 475, 491, 1177 (1904) — 28, 1231 (1907) Goldschmiedt und Lipschitz, B 36, 4034 (1903) M 25, 1164 (1904) — Rainer, M 29, 434 (1908) — Ferard, C r 146, 934 (1908).

²⁾ Sudborough, B 27, 3155 Ann (1894) — Soc 65, 1030 (1894).

³⁾ Sudborough, Soc 67, 599 (1895).

⁴⁾ Wohler, Ann 50, 1 (1844) — Anderson, Ann 86, 194 (1853).

⁵⁾ Hans Meyer, M 15, 164 (1894).

⁶⁾ Ullmann und Wenner, B 33, 2476 (1906) — Wegscheider, M 24, 692 (1902) — Liebig, B 37, 4036 (1904) — Hans Meyer, B 37, 4144 (1904) — M 25, 476, 1190 (1904) — B 40, 2430 (1907) — Weiner und Seybold, B 37, 3658 (1904) — Feuerlein, Diss Zürich 1907 — Siehe auch S 479.

⁷⁾ Ch Industrie, 23, 559 (1900) — Weber, A Poh 47, 113 (1901) — Walaschko, Arch 242, 242 (1904) — Wenner, Diss, Basel 1902, S 37 — Graebe, Ann 340, 206 (1905).

⁸⁾ C 1835 279.

⁹⁾ Neef, Ann 800, 186 (1899) — Baeyer und Villiger, B 33, 3388 (1900).

¹⁰⁾ Claesson und Lundvall, B 13, 1700 (1880) — D R P 102634 (1898) — Siehe auch Kauffler und Pomeranz, M 22, 494 (1901).

¹¹⁾ Fr P 201890 (1899), E P 16068 (1899), Alkylierung von Dialkylrhodanmen — H v Liebig, B 37, 4036 (1904) — Heitzig und Tschernoe, Ann 351, 24 (1907) — Epstein, M 29, 288 Ann (1908).

Auch Polycarbonsäuren können nach diesem Verfahren in Neutral-ester verwandelt werden ¹⁾²⁾

Um beispielsweise neutralen Camphersäuremethylester zu erhalten, werden 2 Gewichtsteile gewöhnlicher Rechtscamphersäure unter Rühren in 3,7 Gewichtsteilen Kalilauge (sp Gew 1,340) eingetragen, wobei sich unter starker Selbsterwärmung in kurzer Zeit die Lösung vollzieht. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur läßt man im Ruhwerk oder in der Schüttelmaschine 2,75 Gewichtsteile Dimethylsulfat einfließen. Die Temperatur des Gemisches steigt von selbst auf etwa 60° und genügt, um die Reaktion fast bis zu Ende zu führen. Wenn die Temperatur zu fallen beginnt, werden noch 0,33 Gewichtsteile Kalilauge zugegeben, 0,25 Gewichtsteile Dimethylsulfat einfließen gelassen und durch Erwärmen von außen die Temperatur noch einige Zeit bei etwa 60° gehalten, bis die alkalische Reaktion verschwunden ist. Nach dem Erkalten wird der als farbloses Öl obenauf schwimmende neutrale Camphersäuremethylester von der wässrigen Schicht abgetrennt, zur Entfernung geringer Mengen sauren Esters mit verdünnter Sodaaesung gewaschen und über Chlorcalcium sorgfältig getrocknet. Durch Destillation unter vermindertem Drucke wird der neutrale Methylester vollends gereinigt. Er siedet unter 760 mm Druck bei 260—263°.

Als Beispiel für gleichzeitige Ather- und Esterbildung sei die Darstellung von Methylathylsalicylsäureester angeführt ³⁾

Zu 144 g salicylsäurem Natrium gibt man 150 ccm Natronlauge (1,36) und 282 g Dimethylsulfat und erwärmt. Bei 90° tritt stürmische Reaktion ein. Man dreht die Flamme aus. Die Reaktion ist so exotherm, daß die Flüssigkeit im Sieden bleibt. Nach dem Erkalten wird ausgeathert. Die atherische Lösung schüttelt man mit verdünnter Schwefelsäure und hierauf mit verdünnter Natronlauge kräftig durch, trocknet und fraktioniert. Bei 252° geht der Methylsalicylsäureester als wasserhelles Öl über. Die Ausbeute variiert zwischen 85 und 90 Prozent.

Als Verdünnungsmittel für Dimethylsulfat dient für niedrigere Temperaturen Alkohol, für höhere Eisessig ⁴⁾ und Nitrobenzol ⁵⁾, auch wird in wässriger Suspension erwärmt ⁶⁾

Diäthylsulfat eignet sich im Gegensatze zu seinem niedrigeren Homologen weniger gut für Alkylierungen, ist aber doch manchmal recht brauchbar ⁷⁾

¹⁾ D R P 189840 (1906), 196152 (1907)

²⁾ Wegscheider, M 20, 692 (1899) — Hans Meyer, B 37, 4144 (1904)

³⁾ Herold, Diss, Zürich 1907, S 27

⁴⁾ Houben und Brassert, B 39, 3234 (1906)

⁵⁾ Bock, M 23, 1009 (1902) — Ullmann, B 35, 322 (1902) — D R P 125576 (1901), 142565 (1903)

⁶⁾ Houben und Brassert, B 39, 3236 (1906)

⁷⁾ Henstock, Diss Zürich 1906, S 45 — Hans Meyer, B 40, 2430 (1907)

Esterifizierungen mittels Halogenalkyl

Zumeist wird Jodalkyl, seltener Bromalkyl auf die Silber-, Blei- oder Alkalisalze einwirken gelassen. Als Verdünnungsmittel empfehlen sich Benzol¹⁾, Chloroform²⁾, Äther³⁾, Aceton⁴⁾, nicht aber die Alkohole⁵⁾. Die Ester der Phloroglucincarbonsäure können nur durch Einwirkenlassen von Jodalkyl ohne Verdünnungsmittel auf phloroglucincarbonsaures Silber erhalten werden (Herzig und Wenzel⁶⁾, und das Silbersalz der Dimethylnitrobarbitursäure (die freilich keine Carbonsäure ist) reagiert nur mit Jodmethyl und Acetonitril⁷⁾.

Die Reaktion erfolgt oft schon beim Kochen unter Rückflußkühlung, besser unter Druck bei 100°, auch bei noch höherer Temperatur.

Zur Reinigung der gebildeten Ester lost man dieselben in Äther oder Chloroform und wäscht zuerst mit verdünnter Sodaauslösung, die man etwas Bisulfit zugefugt hat, dann mit reinem Wasser, trocknet mit Pottasche oder Natriumsulfat und destilliert das Lösungsmittel ab.

Die Methode ist bei Aminosäuren und Pyridincarbonsäuren im allgemeinen nicht verwertbar⁸⁾ und führt auch sonst (bei Oxy-säuren usw.) oft zu zweideutigen Resultaten, man kann sich indes gewöhnlich durch Verseifung des gebildeten Produktes, oder Behandeln desselben mit Ammoniak davon überzeugen, ob die alkylierte Gruppe ein Carboxyl war. Nach Hans Meyer⁹⁾ gehen alle Pyridincarbonsäuren, welche nicht in beiden α -Stellungen zum Stickstoff substituiert sind, glatt und ausschließlich in die zugehörigen Betaine, bzw. Jodalkylate über, wenn man sie längere Zeit mit überschüssiger wässriger Sodaauslösung und Jodalkyl auf den Siedepunkt des letzteren erwärmt, oder andauernd bei Zimmertemperatur schüttelt. $\alpha\alpha'$ -substituierte Pyridincarbonsäuren dagegen werden unter diesen Umständen nicht angegriffen, läßt man aber ihre trockenen Kalium- oder Silbersalze längere Zeit mit Jodmethyl in Berührung, so werden sie quantitativ in ihre Methyl ester verwandelt.

¹⁾ C r 120, 1214 (1890)

²⁾ Marekwald und Chwolle, B 31, 787 (1898) — Roldeu Schwab, B 38, 318, 319 (1905)

³⁾ Dimroth, Ann 335, 78 (1904)

⁴⁾ Busse und Kraut, Ann 177, 272 (1875) — Stohmann, J pr (2), 40, 352 (1889) — Gordin, Am Soc 30, 270 (1908)

⁵⁾ Siehe erste Auflage dieses Buches S 386 (1903) — Hans Meyer, M 28, 36 (1907) — Wegscheider und Frankl, M 28, 79 (1907) — Siehe auch Revchler, Bull Soc Chim Belge 21, 71 (1907) — Siehe übrigen S 478, Anm 3

⁶⁾ B 32, 3541 (1890) — M 22, 215 (1901) — Siehe aber S 478, Anm 3

⁷⁾ Salway, Diss, Leipzig 1906, S 68 — Siehe Michael, Am 25, 419 (1901) und Brunner und Rapin, Schweizer Wechschr f Ch u Pharm 46, 457 (1908)

⁸⁾ Siehe S 557

⁹⁾ B 36, 616 (1903)

Über Alkylierung mit Jodmethyl und trockenem Silberoxyd siehe S 480

Bei der Einwirkung von Jodalkyl auf die Silbersalze mancher Säuren (Phloroglucin-carbonsäure, β -Resorcylnsäure, Malonsäure) findet indes auch zum Teil Kernmethylierung statt¹⁾

Esterifizierung mit Diazomethan (v Pechmann)²⁾

Von den gebräuchlichen Methoden der Methylierung unterscheidet sich diese Reaktion dadurch, daß sie in Abwesenheit dritter Körper, meist bei gewöhnlicher Temperatur, und in der Regel quantitativ vor sich geht. Eine praktische Bedeutung wird sie in solchen Fällen haben, wo andere Methoden versagen oder wo es sich um Operationen im kleinsten Maßstabe handelt. — Das Diazomethan ist ungemein giftig.

Darstellung der Diazomethanlösung

I Nach v Pechmann

Kaufliches Methylurethan wird mit dem gleichen Volum trockenen Äthers verdünnt und die aus Arsenik und Salpetersäure entwickelten roten Dämpfe so lange durchgeleitet — wobei sehr gut gekühlt werden muß —, bis die Flüssigkeit eine schmutzig-graue Farbe angenommen hat. Dann wird mit Wasser und Soda gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet³⁾.

1—5 ccm der Nitrosomethylurethanlösung werden hierauf in einem mit absteigendem Kühler verbundenen Kolbchen mit 30—50 ccm Äther und 0.6 Raumteilen 25 proz. methylalkoholischer⁴⁾ Kalilauge auf dem Wasserbade erwärmt. Als bald färbt sich die Flüssigkeit gelb, und Kolbchen und Kühler füllen sich mit gelben Dämpfen, während ebenfalls gelb gefärbter Äther übergehen beginnt. Man destilliert so lange, bis der Destillationsrückstand und der abtropfende Äther wieder farblos sind. 1 ccm Nitrosoäther liefert 0.18—0.2 g Diazomethan.

Auch auf manche Alkohole⁵⁾ und auf die meisten Aldehyde⁶⁾ 7)

¹⁾ Altmann, M 22, 217 (1901) — Graetz, M 28, 106 (1902) — Batscha, M 24, 114 (1903) — Kutzweil, M 24, 881 (1903) — Herzog und Wenzel, M 27, 781 (1906).

²⁾ B 27, 1888 (1894), 28, 856, 1624 (1895), 31, 501 (1898) — Ch Ztg 22, 112 (1898) — D R P 92789 (1897).

³⁾ Das Nitrosomethylurethan wird jetzt auch in genügender Reinheit von Dr. Th. Schuchardt, Grlitz, in den Handel gebracht.

⁴⁾ Nach Hantzsch und Lehmann, B 35, 901 (1902) ist indessen die Anwendung des Alkohols zu vermeiden. Es empfiehlt sich vielmehr die äthersche Nitrosourethanlösung bei 0° mit konzentrierter wässriger Kalilauge zu versetzen und durch tropfenweisen Wasserzusatz im Kaltegemische das entstandene methyl-oxanuro Kalium zu zersetzen, wodurch man sofort eine fast quantitative Ausbeute an ätherscher Diazomethanlösung erhält.

⁵⁾ Hans Meyer und Honigschmid, M 26, 387, 389 (1905).

⁶⁾ Hans Meyer, M 26, 1300 (1905).

⁷⁾ Schlotterbeck, B 40, 479 (1907) — Hans Meyer, B 40, 847 (1907).

und Aldehydsäuren¹⁾ wirkt Diazomethan ein. Aus den Aldehyden entstehen dabei im wesentlichen die zugehörigen Methylketone.

II Methode von Bamberger und Renaud B 28, 1682 (1895)

Gehaltsbestimmung von Diazomethanlösungen nach Hans Meyer²⁾

Je 20 ccm der Diazomethanlösung wurden in eine Stopselflasche gebracht und mit 20 ccm alkoholischer $\frac{1}{10}$ -Salzsäure geschüttelt. Innerhalb weniger Sekunden ist die Reaktion vollendet und alles Diazomethan ist in Chlormethyl verwandelt.

Man titriert nun mit $\frac{1}{10}$ -Lauge unter Benutzung von Phenolphthalein als Indikator zurück.

Es verbrauchten so 20 ccm einer Diazomethanlösung 0,9, 0,92, 0,92, 0,94, 0,90, 0,93 ccm Salzsäure.

Für stärkere Lösungen waren natürlich die Mengenverhältnisse entsprechend zu ändern.

Diese Bestimmungsmethode des Diazomethans hat sich als genügend genau erwiesen.

Wertbestimmung der Lösung mit Jod siehe v. Pechmann, B 27, 1888 (1894) und S 859f.

Zur Ausführung der Alkylierung wird man etwa nach Herzog und Wenzel³⁾ verfahren. 5 g Carbonsäure werden fein zerrieben und getrocknet in 100 ccm trockenem Äther verteilt, eine verdünnte ätherische Lösung von Diazomethan (1 g in 100 ccm) allmählich zugefügt, solange bei weiterer Zugabe noch stürmische Stickstoffentwicklung erfolgt, und schließlich ein etwaiger kleiner Überschuß von Diazomethan durch Zugabe von etwas Carbonsäure beseitigt. Aus der ätherischen Lösung werden dann kleine Quantitäten unversäuerter Säure durch Ausschütteln mit Bicarbonat⁴⁾ entfernt.

Man kann übrigens ebensogut in alkoholischer⁵⁾, auch amyl alkoholischer⁶⁾, oder wässriger alkoholischer⁷⁾ Lösung arbeiten.

Manchmal dauert die Reaktion sehr lange (wochenlang), und es ist notwendig, die Substanz einer mehrfachen Behandlung mit neuen überschüssigen Mengen von Diazomethan zusammenzubringen (Dies gilt freilich nicht von carboxylhaltigen Substanzen, die stets sehr energisch reagieren).

Nach einer Patentangabe⁸⁾ ist es übrigens nicht immer nötig, das Diazomethan zu isolieren.

¹⁾ Hans Meyer, M 26, 1295 (1905)

²⁾ M 26, 1296 (1905) — Es soll l c „alkoholische“ Salzsäure heißen

³⁾ M 22, 229 (1901)

⁴⁾ Besser als Soda, wie es a n O heißt (Privatmitteilung von Herzog)

⁵⁾ D R P 92789 (1897)

⁶⁾ Pschorr, Jaekel und Fecht, B 85, 4387 (1902)

⁷⁾ Hans Meyer, M 25, 1104 (1904)

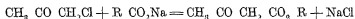
⁸⁾ D R P 95044 (1897) — Siehe auch S 478

So werden z. B. 285 g Morphin und 132 g Nitrosomethylurethan in 1 l Methylalkohol gelöst, und unter Umrühren langsam eine Lösung von 50 g Atzkali in 800 g Methylalkohol einfließen gelassen. Das entstandene Koden wird aus der eingedampften Lösung durch Extraktion mit Benzol gewonnen.

Esterifizierung von Fettsäuren mittels Chloraceton

Die Semicarbazone, die man von den Ketonensäureestern erhalten kann, welche die verschiedenen Säuren mit Acetol oder Oxyaceton $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{OH}$ liefern, kristallisieren leicht, lassen sich leicht reinigen und besitzen einen sehr scharfen Schmelzpunkt.

Locquin¹⁾ benutzt zu ihrer Darstellung das Monochloraceton $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{Cl}$. 1 Molekül der durch ihr Semicarbazon zu charakterisierenden Säure wird in wasserfreiem Äther gelöst und mit der theoretischen Menge drahtförmigen Natriums versetzt. Wenn die Reaktion beendet ist, gibt man 1 Molekül reines Monochloraceton hinzu und erhitzt auf dem Wasserbade zur Verjagung des Äthers. Indem man das Gemisch aus dem Natriumsalz und dem Monochloraceton etwa 4 Stunden im Ölbade auf 120–130° hält, erzielt man die Umwandlung desselben in Natriumchlorid und Acetolester gemäß der Gleichung



Nach dem Erkalten nimmt man die Masse mit Wasser und Äther auf, die ätherische Lösung wird mit Natriumcarbonat und Wasser gewaschen, sodann nach Beseitigung des Äthers im Vakuum rektifiziert. Die den verwendeten Säuren entsprechenden Acetolester destillieren im Vakuum ohne nennenswerte Zersetzung und besitzen einen um einige Grade höheren Siedepunkt als die zugrunde liegende Säure. Die entsprechenden Semicarbazone erhält man mit größter Leichtigkeit, indem man den Ketonensäureester mit Semicarbazid in essigsaurer Lösung behandelt. Schließlich erfolgt die Wiedergewinnung der reinen Säuren aus diesen Semicarbazonen äußerst leicht, wenn man letztere mit alkoholischem Kali kocht.

Über die Bestimmung der Alkylgruppen siehe unter Methoxybestimmung.

5. Bestimmung der Basizität der Säuren aus der elektrischen Leitfähigkeit ihrer Natriumsalze

Nach Ostwald²⁾ ist die Messung der Leitfähigkeit des Natriumsalzes ein sicheres Mittel, um über die Basizität einer Säure zu entscheiden.

Da die meisten Natriumsalze in Wasser löslich sind, auch wenn den freien Säuren diese Eigenschaft abgeht, so ist diese Methode

¹⁾ Ch. Ztg. 28, 564 (1904), siehe S. 649.

²⁾ Z. phys. 2, 901 (1888), vgl. Z. phys. 1, 74 (1887) — Valden, Z. phys. 1, 529 (1887), 2, 49 (1888).

sehr allgemein. Sie versagt nur in dem Falle, daß die Säure zu schwach ist, um ein neutralisierendes, durch Wasser nicht erheblich spaltbares Salz zu liefern.

Zur Ausführung der Messungen bedarf man der folgenden Apparate:

1. Eines kleinen Induktionsapparates, wie sie zu medizinischen Zwecken fabriziert werden, zu dessen Betriebe ein oder zwei galvanische Elemente auch auf lange Zeit ausreichen.

Man muß dafür sorgen, daß die Feder des Unterbrechers recht schnelle Schwingungen macht. Dadurch entstehen im Telephon hohe Töne, welche besser als tiefe beobachtet werden können.

2. Einer Meßbrücke. Dieselbe besteht aus einem 100 cm langen, über einen in Millimeter geteilten Maßstab ausgespannten

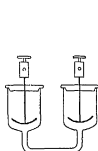


Fig. 205

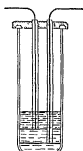


Fig. 206

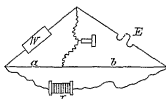


Fig. 207

Platin- oder Neusilber-(Nickelin-)Draht, über welchen ein Schlittenkontakt geführt werden kann¹⁾.

Zum Kalibrieren des Rheochords bedient man sich der Methode von Strouhal und Barus²⁾.

3. Eines Rheostaten als Vergleichswiderstandes.

4. Eines Widerstandsgefäßes für den Elektrolyten, für besser leitende Flüssigkeiten in der von Kohlrausch angegebenen Form (Fig. 205), für große Widerstände, wie sie stark verdünnte Lösungen bilden, am besten in der Arrheniusschen Form (Fig. 206).

Die Elektroden müssen platinirt sein.

Ausgezeichnete Tonminima erhält man nach Kohlrausch, wenn man die Platinierung mittels der Lummer-Kurlbaumschen Lösung vornimmt.

Dieselbe besteht aus 1 Teil Platinchlorid und 0,008 Teilen Bleiacetat in 30 Teilen Wasser. Man elektrolysiert unter häufigem Polwechsel mit einer Stromdichte von 0,03 Am/qcm so lange, bis jede Elektrode eine gute Viertelstunde lang Kathode gewesen ist.

¹⁾ Noch bequemer ist die Kohlrausch'sche Walzenbrücke. Zu beziehen von Fritz Kohler, Leipzig.

²⁾ Wied 10, 326 (1881).

Nach dem Platmieren müssen die Elektroden lange und gut ausgewaschen werden, da die Platinierungsflüssigkeit hartnäckig an dem Überzuge haften bleibt

5 Eines Telephons Nach Ostwald sind die empfindlichsten Instrumente jene von Ericsson in Stockholm Für gewöhnlich genügt ein Bellsches Telephon vollständig Um nicht durch das Geräusch der Umgebung gestört zu werden, verstopft man das freie Ohr mit Watte oder einem Antiphon

6 Eines Wasserbades mit Rührer und Thermometer, oder eines Thermostaten ¹⁾

Die Anordnung der Apparate geschieht nach der Kirchhoffschen Modifikation der Wheatstoneschen Brücke Die Verbindungen der Apparate bestehen aus starkem Kupferdraht (siehe Fig 207)

Des Induktorium stellt man in ein vollständig auswattiertes Kastchen oder bringt es ins Nebenzimmer auf eine Filzplatte

An Stelle von Telephon und Induktorium kann man auch nach Cahail und Patterson („Electrical Measurements“ S 109) einen Doppelkommutator und ein Galvanometer benutzen

Der kommutierende Apparat, ein sogenanntes Secohmmeter, ist so eingerichtet, daß ein Kommutator in den Batteriestromkreis, der andere in den Galvanometerstromkreis eingeschaltet ist Der Strom wechselt seine Richtung in der Flüssigkeit so oft, daß die Polarisation annulliert wird

Über Thermostaten Kunt Amdt, Ztschr f Apparat-Kunde 1, 255 (1906)

Ausführung der Messung

Wenn es sich um die Untersuchung desselben Stoffes in wechselnden Verdünnungen handelt, so stellt man letztere am einfachsten in dem Widerstandsgefäße selbst her, indem man genau bekannte Mengen der vorhandenen Lösung herauspipettiert und durch Wasser, welches im Thermostaten auf die Versuchstemperatur vorgewärmt worden ist, ersetzt

Das Telephon zeigt gewöhnlich kein absolut scharfes Minimum an einem bestimmten Punkte, wohl aber kann man sehr leicht zwei nahe (0.5—2 mm) beisammen liegende Punkte ermitteln, an welchen der Ton gleich deutlich anzusteigen beginnt Die Mitte zwischen diesen Punkten ist der gesuchte Ort

Bei einiger Übung läßt sich so die Leitfähigkeit auf 0.1 Proz genau ermitteln

Sollte einmal das Minimum undeutlicher werden, so sind die Elektroden neu zu platinieren

¹⁾ Ostwald, Z phys 2, 564 (1888), wo auch über alle anderen Apparate ausführliche Angaben zu finden sind — Siehe vor allem auch Kohlrausch Wied 1897, 315 „Über platinirte Elektroden und Widerstandsbestimmung“, ferner Cohen, Z phys 25, 15 (1898)

Die Berechnung der Messungen geschieht nach der Formel

$$\mu = k \frac{v \cdot a}{w \cdot b}$$

Hierin ist

μ die molekulare Leitfähigkeit, d. h. das Produkt aus der spezifischen Leitfähigkeit κ und der Verdünnung v . Die erstere wird jetzt allgemein in reziproken Ohm eines Zentimeterwürfels ausgedrückt, die Verdünnung durch die in 1 ccm enthaltene Anzahl Mol¹⁾

v das Volum der Lösung, welches ein Grammolekulargewicht des Elektrolyten enthält, in Litern,

w der eingeschaltete Vergleichswiderstand,

a die linke,

b die rechte Drahtlänge der Meßbrücke bis zur Kontaktschneide,

k die Widerstandskapazität des Meßgefäßes

Um k zu bestimmen, benutzt man²⁾ eine $\frac{1}{100}$ -Chloralkaliumlösung, welche nach Kohlrausch die molekulare Leitfähigkeit

$$\mu = 120,0 \text{ bei } 18^\circ$$

und

$$138,4 \text{ bei } 25^\circ$$

besitzt

Die Verhältniszahlen $\frac{a}{b}$ für einen Draht von 1000 mm hat Obach berechnet. Eine abgekürzte Tabelle ist auf der folgenden Seite mitgeteilt.

Die Leitfähigkeit des benutzten Wassers bestimmt man in gleicher Weise, wie die der Lösung, und berechnet nach der Formel den Wert, den sie für jedes v der Lösungen annimmt. Die so erhaltenen Korrektionszahlen müssen von dem unmittelbar gefundenen μ der Lösungen subtrahiert werden.

Zur Basizitätsbestimmung der Säuren bestimmt man nun ihre Leitfähigkeit bei den Verdünnungen von 32 Litern und 1024 Litern.

Der Unterschied Δ der beiden Leitfähigkeiten beträgt dann im Mittel

für einbasische Säuren	$\Delta = 10,4 = 1 \times 10,4$
zwei „	$19,0 = 2 \times 9,5$
drei „	$30,2 = 3 \times 10,1$
vier „	$41,1 = 4 \times 10,3$
fünf „	$50,1 = 5 \times 10,0$

¹⁾ Die älteren Messungen (vor 1898) sind in Quecksilbereinheiten angegeben. Der Wert der molekularen Leitfähigkeit ist dann um 0,6% kleiner als in der jetzt üblichen Einheit.

²⁾ Über andere brauchbare Flüssigkeiten von bekannter Leitfähigkeit siehe Wiedemann-Ebert, Physik Praktikum S. 389.

Über eine Methode der Basizitätsbestimmungen von Säuren auf Grund der Änderung ihrer Leitfähigkeit durch Alkalizusatz siehe Daniel Berthelot, C r 112, 287 (1890) — Schmidt, Am 40, 305 (1908)

Darstellung von Leitfähigkeits-Wasser

Hartley, Campbell und Poole¹⁾ empfehlen hierzu nach folgende Vorrichtung (Fig 208, $\frac{1}{8}$ natürl Größe)

In dem aus Kupfer oder verzinnem Eisen bestehenden, 10 Liter fassenden Kessel A wird gewöhnliches destilliertes Wasser erhitzt

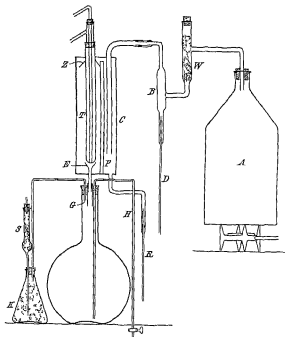


Fig 208

Der Dampf geht durch W, welches Glaswolle enthält, und B Kondensiertes Wasser fließt von hier durch D ab

In dem aus bestem verzinnem Eisen gemachten Kondenskasten C ist das aus Blockzinn gefertigte Kondensrohr T im Deckel eingelötet, das im Innern durch stromendes Wasser gekühlt wird

P ist eine Zwischenwand, die verhindern soll, daß mit über gespritzte Wassertropfen an das Kondensrohr gelangen Dem gleichen Zwecke dient ein kleines Zinndach Z R ist ein zweiter Wasserablauf

¹⁾ Soc 93, 428 (1908)

Es gelangt somit nur der an T kondensierte Dampf durch den Zinntrichter E nach G, einen ausgedampften Dreileiterkolben aus Jenenser Glas. E ist mittels Kautschukschlauches luftdicht an ein Einführungsrohr, ebenfalls aus Jenenser Glas, angefügt. Der dreifach gebohnte Kautschukstopfen, der G verschließt, enthält noch den Hebel H und die Verbindung mit der Außenluft, deren Kohlendioxyd durch die Natriumkalkohle S und den mit angefeuchteter Glaswolle gefüllten Kolben K zurückgehalten wird.

Man destilliert zuerst eine halbe Stunde lang, ohne das Wasser in G aufzufangen. Dann wird G angesetzt.

Das in den nächsten zwei Stunden übergehende Wasser dient zum Auswaschen des Apparates. Nachdem ca. 2 Liter Fig. 200 übergegangen sind, läßt man dieses Wasser durch H abfließen, und sammelt jetzt die beste Partie des Wassers — während ca. 3 Stunden $2\frac{1}{2}$ Liter — vom $K_{18} = 0,75 \cdot 10^{-6}$ (Rez. Ohms).

Man nimmt G ab und verschließt rasch mit einem Kautschukstopfen.

Der nächst überdestillierende Liter hat noch ca. $K_{18} = 1 \cdot 10^{-6}$ Rez. Ohms.

Gefäße, aus denen Leitfähigkeitswasser entnommen wird, sollen keine eingeriebenen Stopfen, sondern aufgeschliffene Verschlusskappen haben¹⁾ (Fig. 209).

Tabelle der Werte von $\frac{a}{1000 - a}$ für $a = 1$ bis $a = 999$

Nach Obach

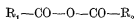
a	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
00	0 0000	010	020	030	040	050	060	071	081	091
01	101	111	122	132	142	152	163	173	183	194
02	204	215	225	235	246	256	267	278	288	299
03	309	320	331	341	352	363	373	384	395	406
04	417	428	438	449	460	471	482	493	504	515
05	526	537	549	560	571	582	593	605	616	627
06	638	650	661	672	684	695	707	718	730	741
07	753	764	776	788	799	811	824	834	846	858
08	870	881	893	905	917	929	941	953	965	977
09	989	*001	*013	*025	*038	*050	*062	*074	*087	*099
10	0 1111	124	136	148	161	173	186	198	211	223
11	236	249	261	274	287	299	312	325	338	351
12	364	377	390	403	416	429	442	455	468	481
13	494	508	521	534	547	561	574	588	601	614
14	628	641	655	669	682	696	710	723	737	751

¹⁾ Hartley, Thomas und Applebey, Soc. 93, 530 (1908)

Dritter Abschnitt

Säureanhydride.

Bei den Säureanhydriden muß man ebenso wie bei den Äthern acyclische aus zwei Molekülen Säure hervorgehende



und cyclische aus Orthodicarbonsäuren abgeleitete



unterscheiden

Anhydride von je einer Carboxylgruppe aus zwei Molekülen Orthodicarbonsäure etwa von der Form



sind auch denkbar, aber noch nicht mit Sicherheit beobachtet, dagegen sind die entsprechenden Ester



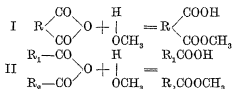
dargestellt worden ¹⁾

Primär zeigen diese beiden Gruppen dieselben Additions-Reaktionen. Sekundär können bei den cyclischen Säureanhydriden durch Abspaltung von Wasser, Alkohol usw. Kondensationen eintreten, welche den acyclischen Anhydriden nicht eigentümlich sind. Auch sind, wenn der Brückensauerstoff der Ringsprengung widerstrebt, Substitutionen, sowohl eines Keton- als auch des Brückensauerstoffs möglich.

¹⁾ Bouveault, Bull. (3) 23, 509 (1900) — Mol. Rec. 26, 373 (1907)

1 Additionsreaktionen der Saureanhydride

Mit Alkoholen¹⁾ reagieren die Saureanhydride derart, daß ein Molekül Alkohol addiert und sonach entweder ein saurer Ester oder gleiche Mengen freier Monocarbonsäure und Ester gebildet werden



Bei Gegenwart von überschüssigem Alkohol bildet sich im ersten Falle stets etwas Neutralester. Die Reaktion tritt meist schon sofort beim Auflösen der Anhydride in dem betreffenden Alkohol ein, indes lassen sich resistenter Anhydride unverändert aus kochendem Alkohol umkrystallisieren. Andauerndes Kochen führt aber in allen Fällen, wo nicht durch besondere Verhältnisse übergroße Stabilität des Ringes vorhanden ist (Pyromelchonsäureanhydrid), zum Ziele.

Bei unsymmetrischen Säuren wird dabei vorwiegend das stärkere²⁾ Carboxyl esterifiziert,³⁾ in geringerer Menge kann der isomere saure Ester entstehen.

Über die Geschwindigkeit der Esterbildung aus Anhydriden Sprinkmeier, Diss., Münster 1906.

Mit Natriumalkoholat bei Gegenwart von Alkohol oder Benzol erhält man ebenfalls glatte Aufspaltung der Anhydride,⁴⁾ bei unsymmetrischen Säuren indes in der Regel ein Gemisch der beiden möglichen sauren Ester (Wegscheider).

Mit Ammoniak und Aminen bilden sich Säureamide und Amidosauren, letztere können unter Ringschluß in Säureimide (Anile usw.) übergehen.

Quantitative Bestimmung acyclischer Säureanhydride nach Menschutkin und Wasiljew⁵⁾

Das betreffende Anhydrid wird nach dem Verdünnen mit einem indifferenten Lösungsmittel mit einer gewogenen Anilinmenge ver-

¹⁾ Walker, Soc. 61, 1089 (1892) — B. 26, 285 (1893) — Bruhl, J. pr. (2), 47, 299 (1893) — B. 26, 285 (1893) — Cazeneuve, C. 116, 148 (1893) — Wegscheider und Lipschitz, M. 21, 805 (1900) — M. 23, 359 (1902) — Wegscheider, M. 23, 401 (1902) — Wegscheider und Priesen, M. 23, 401, (1902) — Siehe auch Anm. 3.

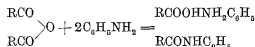
²⁾ Nach Kahn das sterisch behinderte Carboxyl, B. 35, 3875 (1902).

³⁾ Hoogwerff und Van Dorp, Rec. 12, 23 (1893), 15, 329 (1896), 16, 339 (1897) — Wegscheider, M. 16, 144 (1895), 18, 418 (1897), 20, 692 (1899), 23, 360 (1902) — Graebe und Leonhard, Ann. 290, 225 (1896) — Neelmeier, Inaug.-Diss., Halle 1902 — Kahn, B. 35, 3857 (1902) — Siehe auch Kahn, B. 36, 2535 (1903).

⁴⁾ Wislicenus und Zelinsky, B. 20, 1010 (1887) — Bruhl und Braunschweig, B. 26, 286 (1893).

⁵⁾ Russ. 21, 192 (1889).

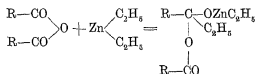
setzt Es werden genau 50 Proz des Anhydrids in Anilid verwandelt



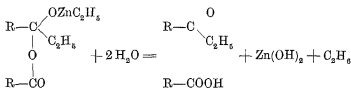
In dem nebenbei gebildeten Anilinsalze laßt sich die Säure mittels Barythydrat titrieren Man kann auf diese Art z B Essigsäureanhydrid neben freier Essigsäure bestimmen

2 Verhalten gegen Zinkäthyl¹⁾

Säureanhydride reagieren mit Zinkäthyl nach der Gleichung



Beim Zersetzen mit Wasser zerfällt dieses Additionsprodukt in gleiche Teile Äthylketon und Säure



das daneben entstehende Äthan kann aufgefangen und gemessen werden

3 Einwirkung von Hydroxylamin

Bei der Einwirkung von Säureanhydriden der Fettreihe auf salzsaures Hydroxylamin entstehen Hydroxamsäuren (Miolatti²⁾)

Wenn man ein Molekul fein gepulvertes und trockenes salzsaures Hydroxylamin mit ungefähr zwei Molekulen Säureanhydrid am Rückflußkühler kocht, so löst sich das salzsaure Salz in dem Anhydrid allmählich auf, während Salzsäure in großer Menge entweicht Hat die Entwicklung derselben aufgehört (was nach ungefähr einer halben Stunde eintritt), so verdünnt man die erkaltete Lösung mit Wasser, neutralisiert sie mit Alkalicarbonat und versetzt sie mit uberschüssigem Kupferacetat Es fällt alsdann in reichlicher Menge das basische Kupfersalz der Hydroxamsäure als grasgrünes

¹⁾ Saytzeff, Z f Ch 1870, 107 — Granichstädten und Werner, M 22, 316 (1901)

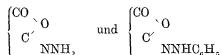
²⁾ B 25, 699 (1892) — Eirera, Gazz 25, (2), 25 (1895)

Pulver aus Das trockene Kupfersalz wird hierauf in absolutem Alkohol suspendiert und mit Schwefelwasserstoff zersetzt, aus dem alkoholischen Filtrat bekommt man beim Eindampfen die freie Hydroxamsäure ¹⁾

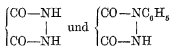
Auch in der aromatischen Reihe wirkt Hydroxylamin in der selben Weise ein, wenn man das Anhydrid in sehr konzentrierter alkoholischer Lösung mit salzsauem Hydroxylamin erwärmt (Lach²⁾)

4 Einwirkung von Hydrazinhydrat

führt zur Bildung von Hydraziden³⁾ und analog wirkt Phenylhydrazin, und zwar erhält man in der Fettreihe vorwiegend oder ausschließlich die durch Benzaldehyd leicht spaltbaren α -Hydrazide



während in der aromatischen Reihe ausschließlich die stabilen β -Hydrazide



gebildet werden

5 Phthaleinreaktion

Die Anhydride von Dicarbonsäuren geben beim Erhitzen mit Resorcin Fluoresceine, gelb, rot oder braun gefärbte Substanzen, die sich in Alkalien mit intensiver grüner oder blauer Fluoreszenz lösen.

Um die Reaktion anzustellen, schmilzt man ein wenig Anhydrid mit der mehrfachen Menge Resorcin zusammen und nimmt das Reaktionsprodukt in verdünnter Lauge auf. Die Reaktion gelingt besonders leicht, wenn man dem Resorcin ein Körnchen Chlorzink zusetzt.

Diese Reaktion ist indessen nicht sehr verlässlich, denn wie wiederholt, u. a. von Damm und Schreiner⁴⁾, beobachtet wurde, zeigen auch andere Substanzen, wie Citronensäure, Weinsäure, Glycerin, Oxamid, Dextrin, Traubenzucker und Rohrzucker usw., die Reaktion. Ja, das Resorcin selbst wird durch Erhitzen mit Chlorzink auf 140° in einem in Alkalien mit intensiv grüner Fluoreszenz und orangeroter Färbung loslichen Körper verwandelt.

¹⁾ Über Hydroxamsäuren siehe ferner S. 672

²⁾ B. 16, 1751 (1883)

³⁾ Hotte, J. pr. 35, 265 (1887) — Forsterling, J. pr. (2) 51, 371 (1895)

— Davids, J. pr. (2) 54, 86 (1896)

⁴⁾ B. 15, 556 (1882)

Vierteil Abschnitt

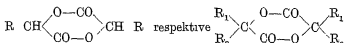
Oxysäuren

Die Oxysäuren zeigen, abgesehen von den durch die Eigenthümlichkeiten der OH- und COOH-Gruppen bedingten Hydroxyl- und Carboxylreaktionen überhaupt, je nach der relativen Stellung dieser beiden Reste innerhalb des Moleküls verschiedenes Verhalten

1 Reaktionen der aliphatischen Oxysäuren

A α -Oxysäuren $R \cdot CH(OH) \cdot COOH$

α) Beim Erhitzen zerfallen die primären und sekundären α -Oxysäuren in Wasser und Lactide, das sind Anhydride der Form



während die tertiären Säuren, wie z. B. die Oxyisobuttersäure



unzersetzt sublimieren ¹⁾

β) Beim Kochen mit Bleisuperoxyd (oder Braunstein) und ebenso mit Wasserstoffsuperoxyd²⁾ oder Mercurisalzen³⁾ werden die meisten α -Oxysäuren zu dem um ein Carbonen Aldehyd (ev. der Säure) resp. Keton und Kohlendioxyd oxydiert⁴⁾. Eine Ausnahme bildet die α -Oxyas-dimethylbernsteinsäure, welche von diesem Reagens kaum angegriffen wird.

Bei der Oxydation bildet sich, im Verhältnis wie Bleioxyd entsteht, ein Bleisalz der Säure, welches gewöhnlich unlöslich ist und nicht mehr recht vom Bleisuperoxyd angegriffen wird. Man muß daher eine andere stärkere Säure hinzusetzen, als welche Phosphorsäure sich besonders eignet.

So wurden z. B. 60 g dioxysebacinsäures Barium mit 98 g Bleisuperoxyd ($2\frac{1}{2}$ Mol) und der zur Bindung von Blei und Barium nötigen Menge 25proz. Phosphorsäure gemischt und Wasserdampf hindurchgeleitet. Es findet starke Kohlensäureentwicklung statt,

¹⁾ Markownikow, Ann 153, 232 (1870). — Le Sueur, Soc 85, 827 (1904), 87, 1888 (1905), 91, 1365 (1907), 93, 716 (1908).

²⁾ Dakin, Journ of Biol Chem 4, 91 (1908).

³⁾ Guerbet, Bull (3), 27, 803 (1902). — C r 146, 132 (1908). — Journ Pharm Chim (6), 27, 273 (1908). — Bull (4) 3 427 (1908).

⁴⁾ Liebig, Ann 113, 15 (1860). — Baeyer, B 20, 1909 (1896). — B 30, 1962 (1897). — Baeyer und Liebig, B 31, 2108 (1898). — Willstätter, B 31, 2507 (1898). — Semmler, B 33, 1465 (1900), 35, 2046 (1902). — Henderson und Heilbron, Soc 93, 291 (1908). — Wallach, Ann 359, 245 (1908).

und das übergelende Wasser gibt mit salzsaurem Hydroxylamin sofort eine Ausscheidung von schwerlöslichen Krystallen des entstandenen Dioxims

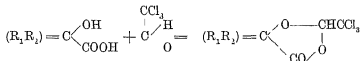
γ) Beim Kochen mit konz. Salzsäure, Thionylchlorid¹⁾ oder verdünnter Schwefelsäure zerfallen die Oxy Säuren mehr oder weniger leicht in Ameisensäure und Aldehyde (Ketone), während nur ev. wenig α-Halogen Säure sich bildet,²⁾ noch sicherer wirkt Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure,³⁾ nur entstehen dabei an Stelle der Ameisensäure Kohlenoxyd und Wasser

Homologe Milchsäuren verhalten sich anormal, indem sie neben Ameisensäure statt Aldehyden Ketone liefern⁴⁾

δ) Zusatz von Borsäure zu einer Lösung der Säuren in wasserigem Alkohol erhöht deren elektrische Leitfähigkeit⁵⁾

ε) Chloraldehydreaktion von Wallach⁶⁾

Beim mehrstündigen Erhitzen von α-Oxy Säuren oder deren Estern mit überschüssigem wasserfreiem Chloral (etwa 3 Mol.) auf 100—160° im Einschmelzrohr werden nach der Gleichung



Chloralide erhalten, welche durch Umkrystallisieren (aus Chloroform oder Benzol) oder durch Destillation (ev. mit Wasserdampf) gereinigt werden können

ζ) Charakteristisch für α-Oxy Säuren ist auch die Schwerlöslichkeit ihrer Natriumsalze⁷⁾

B β-Oxy Säuren $R \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \text{COOH}$

α) Die primären und sekundären Säuren destillieren zum größten Teile unzersetzt, ein kleiner Teil zerfällt bei der Destillation in Wasser und αβ-ungesättigte Säure, auch etwas βγ-ungesättigte Säure wird gebildet, tertiäre Säuren zerfallen in Aldehyd und Säure, z. B.

¹⁾ Hans Meyer, M 22, 698 (1901) — Lux, M 29, 771 (1908)

²⁾ Eilonsmeyer, B 10, 635 (1877), 14, 1319 (1881)

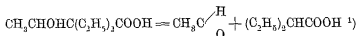
³⁾ Döbereiner, Schweigers Journ. f. Ch. u. Ph. 26, 276 (1810) — Gilberts Ann. d. Ph. 72, 201 (1822) — Robiquet, Ann. Chim. Phys. (1), 80, 229 (1839) — Dumas und Piria, Ann. Chim. Phys. (2), 5, 373 (1842) — Pelouze, Ann. 53, 121 (1845) — Boucheaidat, Bull. (2), 34, 495 (1880) — Vangel, B 13, 356 (1880) — D. R. P. 32245 (1884) — B 17, 2542 (1884) — Klinger und Standke, B 22, 1214 (1889) — Pechmann, Ann. 261, 155 (1891), 264, 262 (1891) — Stormer und Briesenbach, B 35, 1958 (1905) — Bistrzwicki und Siemiradzki, B 39, 52 (1906), siehe auch S. 567

⁴⁾ Glücksmann, M 12, 356 (1891) — Schindler, M 13, 647 (1892) — Braun und Kittel, M 27, 803 (1900)

⁵⁾ Magnanini, Gazz. 22, (1), 541 (1892)

⁶⁾ B 9, 546 (1876) — Hausen, Diss., Bonn 1877 — Wallach, Ann. 193, 35 (1878) — Schiff, B 31, 1305 (1898)

⁷⁾ Wallach, Ann. 356, 228 (1907)



β) Beim Kochen mit konz. Salzsäure usw. tritt Zerfall in Wasser und ungesättigte Säuren ein,²⁾ welche sich dann mit der Salzsäure zu Halogen Säuren verbinden, wobei das Chlor der Hauptsache nach in die β -Stellung, in manchen Fällen zum kleineren Teile in die α -Stellung geht.³⁾ Tertiäre Säuren werden hierbei (durch rauchende Brom- oder Jodwasserstoffsäure schon in der Kälte) im Sinne der unter α) angeführten Gleichung gespalten.

γ) Beim Kochen mit 10 Proz. Natronlauge entstehen $\alpha\beta$ - und $\beta\gamma$ -ungesättigte Säuren in nahezu gleicher Menge.⁴⁾

C γ -Oxy Säuren R CHOHCCH₂CH₂COOH

Diese Säuren sind in freiem Zustande sehr unbeständig und gehen schon in der Kälte sehr leicht unter Wasserabspaltung in γ -Lactone über. Sie liefern krystallisierbare, sehr beständige Silbersalze.⁵⁾

D δ -Oxy Säuren R CHOHC(CH₂)₃COOH sind nur wenig beständiger als die γ -Oxy Säuren.⁶⁾

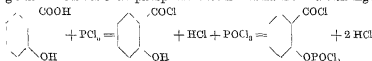
2 Reaktionen der aromatischen Oxy Säuren

A o-Oxy Säuren

α) Die Orthooxy Säuren sind leicht mit Wasserdämpfen flüchtig, leicht löslich in kaltem Chloroform⁷⁾ und zeigen eine intensive (meist violette bis blaue) Eisenchloridreaktion.⁸⁾

β) Die Chloralidreaktion (S. 606) läßt sich bei denselben, wenn auch nicht so leicht wie bei den aliphatischen α -Oxy Säuren, ebenfalls ausführen.

γ) Mit Phosphorpentachlorid⁹⁾ reagieren diese Säuren unter Bildung eines Esters des Orthophosphorsäurechlorids nach den Gleichungen



Jene Salicylsäuren indessen, bei denen auch die zweite Orthostellung zur Hydroxylgruppe substituiert ist (selbst durch Methyl), geben in normaler Weise Carbonsäurechloride.

¹⁾ Ebenso bei der Einwirkung von Phosgen in Pyridinlösung. Einhorn und Mettler, B **35**, 3639 (1902).

²⁾ Burton, Ann **3**, 395 (1881) — Schnapp, Ann **201**, 65 (1880).

³⁾ Erlenmeyer, B **14**, 1318 (1881).

⁴⁾ Fittig, Ann **208**, 116 (1881) — B **26**, 10 (1893).

⁵⁾ Fittig, Ann **283**, 60 (1894).

⁶⁾ Fittig und Wolff, Ann **216**, 127 (1882) — Fittig und Christ, Ann **268**, 111 (1891).

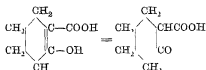
⁷⁾ Wegscheider und Bittner, M **21**, 650 (1900).

⁸⁾ Siehe S. 463.

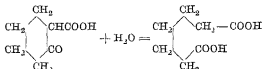
⁹⁾ Anschütz, Ann **228**, 308 (1885), **239**, 314, 333 (1887) — B **30**, 221 (1897).



δ) Bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol (Methode von Ladenburg) liefern die Orthooxysäuren zweibasische Säuren der Pimelinsäurereihe¹⁾, indem zuerst entstehende Tetrahydrosäure sich in 1,3-Ketonsäure umlagert



die dann analog der „Saurespaltung“ des Acetessigesters hydrolytisch aufgespalten wird²⁾



ε) Bei der Einwirkung von Phosgen (weniger gut Phosphoroxycyclonid) in Pyridinlösung entstehen neben amorphen Reaktionsprodukten kristallisierte dimolekulare cyclische Anhydride. Letztere sind in Soda und kalter Lauge unlöslich und gehen erst beim Erwärmen mit atzenden Laugen in die zugehörigen Säuren über. Bei der Einwirkung von Phosphoroxycyclonid in Toluol- oder Xylol-lösung³⁾ erhält man höher molekulare Anhydride, von denen das in Chloroform lösliche und mit Kristallchloroform ausfallende Tetra-salicylid von Interesse ist⁴⁾

ζ) Nur die o-Oxybenzoesäureester liefern mit Hydroxylamin Hydroxamsäuren (Jeaninaud⁵⁾). Übrigens versagt diese Reaktion auch bei der β-Naphthol-β-carbonsäure

η) Reaktion von Nolting⁶⁾. Während die m- und p-Oxysäureanilide mit Dimethylamin und Phosphoroxycyclonid Anilamine, resp

¹⁾ Einhorn, Ann **286**, 257 (1895), **295**, 173 (1897)

²⁾ Einhorn und Pfeiffer, B **34**, 2051 (1901) — Einhorn und Mettler, B **35**, 3644 (1902)

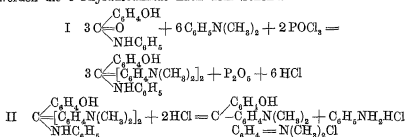
³⁾ Schiff, Ann **168**, 220 (1872) — Goldschmidt, M **4**, 121 (1883) — Anschütz, Ann **273**, 73, 94 (1893) — D R P 68960 (1893) — Schroeter, Ann **278**, 97 (1893) — D R P 69708 (1893) — B **26**, R 651, 912 (1893) — Einhorn und Pfeiffer, B **34**, 2051 (1901)

⁴⁾ Siehe S. 22

⁵⁾ B **22**, 1273 (1889)

⁶⁾ B **30**, 2589 (1897)

durch Verseifung der letzteren Dimethylaminobenzophenone liefern,¹⁾ werden die o-Oxysäureanilide nach dem Schema

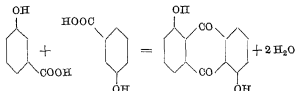


in Farbstoffe der Malschitzgrünreihe verwandelt

Z B werden gleiche Gewichtsmengen o-Oxynaphthoesäureanilid, Dimethylanilin und Phosphoroxychlorid 4 Stunden lang im Wasserbade erhitzt. Der entstandene grüne Farbstoff wird durch Sulfurieren mit rauchender Schwefelsäure löslich gemacht. Er färbt Seide, Wolle und tannete Baumwolle gelbstichig grün.

B m-Oxysäuren

a) Während die o- und p-Oxysäuren beim Erhitzen für sich oder mit Säuren oder Basen relativ leicht unter CO_2 -Abspaltung in Phenole übergehen,²⁾ werden die m-Oxysäuren durch konz. Schwefelsäure nach dem Schema



in Oxyanthrachinone übergeführt (Liebermann und Kostanecki³⁾)

Über eine analoge Kondensation mit Chloral siehe Fritsch, Ann 296, 344 (1897)

β) Bei der Reduktion nach Ladenburg werden glatt Oxyhexamethylen-carbonsäuren gebildet.⁴⁾ Reduktion in saurer Lösung Velden, J pr (2), 15, 165 (1876)

γ) Über die Eisenchloridreaktion siehe S 464

C p-Oxysäuren

a) In Chloroform sind die p-Oxysäuren vollkommen unlöslich und sind auch mit Wasserdämpfen nicht flüchtig

¹⁾ D R P 41751 (1887)

²⁾ Graebe, Ann 139, 143 (1866) — Limpricht, B 22, 2907 (1889) — Graebe und Eichengrün, Ann 269, 325 (1892) — Cazeneuve, Bull (3), 15, 75 (1896) — Vaubel, J pr (2), 53, 556 (1896), siehe auch S 563

³⁾ B 18, 2142 (1885) — Heller, B 28, 313 (1895)

⁴⁾ Einhorn, Ann 291, 297 (1896)

β) Eisenchloridreaktion siehe S 464

γ) Gegen Thionylchlorid verhalten sich Paraoxysauren, welche nicht in Orthostellung zum Hydroxyl einen negativen Substituenten tragen, vollkommen indifferent ¹⁾

Neutralisationswärme der Oxysauren Berthelot und Weiner, Ann Chim Phys (6), 7, 146 (1886) — Leitfähigkeit und Acidität Ostwald, J pr (2), 32, 344 (1885) — Z phys 3, 247 (1889) — Koral, J pr (2), 34, 109 (1886) — Engel, Ann Chim Phys (6), 8, 573 (1886)

Fünfter Abschnitt

Verhalten der Lactongruppe: $\text{C}-\text{CO}$



Die Lactone sind innere (cyclische) Ester von Oxysauren, sie zeigen dementsprechend zwei Gruppen von Reaktionen

- 1 Umwandlungen, die von Ringsprengung begleitet sind,
- 2 Substitutionen im Lactonringe

1 Verhalten gegen Alkalien

Je nach der Festigkeit der Bindung des Bruckensauerstoffs werden die Lactone mehr oder weniger leicht zu Salzen der entsprechenden Oxysauren verseift. Die Tendenz, in Oxysauren überzugehen, ist von verschiedenen Faktoren bedingt, und zwar hauptsächlich von der Spannung im Ringe²⁾ (δ-Lactone öffnen sich im allgemeinen leichter als γ-Lactone), ferner von der Stärke der Carboxylgruppe und dem Charakter des Hydroxyls der Oxysäure

Die Lactone der Fettreihe, die den Fettsäureestern an die Seite zu stellen sind, zeigen ein ganz entsprechendes Verhalten: sie werden leicht und vollständig durch Alkalien verseift³⁾ und schon langsam beim Stehen mit Wasser gespalten⁴⁾. Auch hierin zeigt sich der Parallelismus mit den Fettsäureestern, indem die Neigung zur Wasseraufnahme mit der Löslichkeit in Wasser zunimmt

Die aromatischen Lactone sind weit stabiler, gemäß dem stärker ausgeprägten Säurecharakter⁵⁾ der entsprechenden Stamm-

¹⁾ Hans Meyer, M 22, 415 (1901)

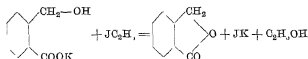
²⁾ β-Lactone zersetzen sich im allgemeinen beim Erhitzen leicht unter Kohlendioxydabspaltung Erlenmeyer, B 18, 305 (1880) — Einhorn, B 16, 2211, (1883) — Staudinger, B 41, 1358 (1908) — Über ein stabiles β-Lacton Beyer und Villiger, B 30, 1954 (1897) — Fichter und Hirsch, B 33, 3270 (1900) — Komppa, B 35, 534 (1902)

³⁾ Benedikt, M 11, 71 (1890)

⁴⁾ Fittig und Christ, Ann 268, 110 (1892)

⁵⁾ In Bicarbonatlösung sind die Lactone meist, aber nicht ausnahmslos, unlöslich — Siehe S 557, Anm 2

substanzen während man die Fettsäurelactone durch Verseifen mit uberschüssigem Alkali und Zurucktitrieren quantitativ bestimmen kann,¹⁾ ist dies bei den aromatischen Lactonen in der Regel nicht möglich. Während man aus dem Silbersalze der γ -Oxybuttersäure mit Jodmethyl den Ester derselben erhalten kann,²⁾ entsteht aus dem (Kalium-) Salze der Benzylalkohol o-carbonsäure bei analoger Behandlung ausschließlioh Phthalid³⁾

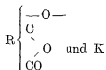


Untersuchungen über die Schnelligkeit der Lactonbildung aus den Oxy Säuren H Jelt, B 24, 1236 (1891) — B 25, 3174 (1892) — Henry, Z physiol 10, 96 (1892) — B 27, 3331 (1894) — Ch Ztg 18, 3 (1894) — B 29, 1855, 1861 (1896)

Das Hauptergebnis dieser Arbeiten ist, daß alle Momente, welche überhaupt dem Ringschlusse günstig sind, die Stabilität der Lactone erhöhen,⁴⁾ namentlich „daß zunehmende Größe oder Anzahl der Kohlenwasserstoffreste in der durch Sauerstoff sich schließenden Kohlenstoffverkettung die intramolekulare Wasserabspaltung bei den Oxy Säuren begünstigen“

Es müssen auch für die Lactone, als innere Ester, dieselben Betrachtungen Geltung haben, welche Emil Fischer⁵⁾ im Vereine mit Van't Hoff über den Einfluß der Salzbildung auf die Verseifung von Amiden und Estern durch Alkalien angestellt hat

Ein hydroxylhaltiges Lacton wird in seiner alkalischen Lösung in die Ionen



zerfallen, von denen das erstere elektronegativen, das letztere elektropositiven Charakter besitzt. Es ist klar, daß dann zwischen diesem negativen Reste und dem gleichfalls negativen Hydroxyl zugesetzter Kalilauge eine elektrische Abstoßung statthat, welche die chemische Wechselwirkung zu erschweren geeignet ist⁶⁾

Es hat auch andererseits E H Jelt gelegentlich seiner Untersuchungen über die relative Geschwindigkeit der Lactonbildung bei zweibasischen γ -Oxy Säuren darauf hingewiesen,⁷⁾ daß bei diesen Säuren

¹⁾ Benedikt, M 11, 71 (1890)

²⁾ Neugebauer, Ann 227, 102 (1885)

³⁾ H Jelt, B 25, 524 (1892)

⁴⁾ Siehe auch Bischoff, B 23, 620 (1890)

⁵⁾ B 31, 3277 (1893)

⁶⁾ Hans Meyer M 20, 338 (1899)

⁷⁾ B 25, 3174 (1892) — Fittig, Ann 353, 32 (1907)

die Lactonbildung viel schneller vorstatten geht, als bei den einbasischen Oxyssäuren „Eintritt von Carboxyl in das Molekül begünstigt somit die innere Wasserabspaltung“

Dementsprechend liefern Lactonsäuren beim Titrieren in der Kalte den der freien Carboxylgruppe entsprechenden Wert, bei Siedehitze wird die Lactongruppe partiell aufgespalten ¹⁾

Während die Lactone der Fettreihe durch Kochen mit Sodalösung zu Salzen der Oxyssäuren aufgespalten werden, welche Salze gegen kochendes Wasser beständig sind, werden die Derivate des Phthalids nur durch freies Atzkali, gewöhnlich sogar nur durch alkoholisches Kali in die entsprechenden Salze übergeführt, die indessen so wenig beständig sind, daß bei ihnen sowohl beim längeren Stehen in alkalischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur, ²⁾ als auch rasch beim Kochen, ³⁾ sowie beim Einleiten von Kohlendioxyd ⁴⁾ unter Abscheidung freien Alkalis Lactonisierung eintritt

2 Lactone als Pseudosäuren ⁵⁾

Gewisse Lactone bieten die Kriterien der von Hantzsch als Pseudosäuren bezeichneten Substanzen

Sie reagieren, in alkoholischer oder wässrig-alkoholischer Lösung, gegen Phenolphthalein, Lackmus und Helianthin vollkommen neutral, versetzt man aber ihre Lösungen mit Kalilauge, so verschwindet nach einiger Zeit die anfangs alkalische Reaktion, erscheint von neuem auf wiederholten Kalizusatz, verschwindet wieder beim Stehen der Lösung usw., bis endlich, wenn die einem Molekül KOH entsprechende Kalmenge zugesetzt ist, auch nach vielen Stunden die alkalische Reaktion selbst beim Erhitzen nicht mehr verschwindet (Langsames oder zeitliches Neutralsationsphänomen) Dabei gehen die farblosen Lactone in die gelben Salze ungesättigter Säuren über (Anderung der Konstitution bei der Salzbildung Farbenänderung)

Fulda ⁶⁾ beschreibt als solche Pseudosäuren das Phthaliddimethylketon, Mekonindimethylketon, Phthalidmethylphenylketon und Mekonmethylphenylketon

Die gelben Salze der ungesättigten Säuren zeigen nun bei Säurezusatz wieder „abnorme Neutralsationsphänome“, indem jede zugesetzte Säuremenge ($n/10$ HCl) erst nach längerem Stehen verschwindet — wobei ein entsprechender Teil der farblosen Pseudosäure ausfällt — bis endlich, nach Zusatz von einem Molekül Salzsaure, selbst nach Tagen die saure Reaktion bestehen bleibt, während die Flüssigkeit

¹⁾ v. Baeyer und Villiger, B 30, 1958 (1897) — Hans Meyer, M 19, 712 (1898) — Siehe auch Fittig, Ann 330, 316 (1903)

²⁾ Haller und Guyot, C r 116, 481 (1893) — Heizog und Haneu, Arch 246, 408 (1908)

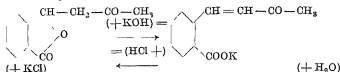
³⁾ Guyot, Bull (3), 17, 971 (1897)

⁴⁾ J. Herzog und Hans Meyer, M 17, 429 (1896)

⁵⁾ Über Pseudosäuren überhaupt siehe S 494ff

⁶⁾ M 20, 702 (1899)

sich vollständig entfärbt hat. Der Vorgang entspricht z. B. beim Phthalddimethylketon dem Schema



3 Verhalten der Lactone gegen Ammoniak

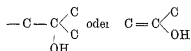
(Hans Meyer ¹⁾)

Bei der Einwirkung von Ammoniak in wässriger oder alkoholischer Lösung findet entweder

- 1 überhaupt keine Einwirkung auf das Lacton statt,
- 2 oder es entsteht ein Oxysäureamid, ²⁾ welches leicht das Lacton regeneriert, oder
- 3 das primär entstandene Oxysäureamid geht mehr oder weniger leicht durch bloßes Umkrystallisieren, Erwärmen oder Digerieren mit Alkalen oder Säuren unter Wasserabspaltung in ein Imid (Lactam) über

Das Verhalten der einzelnen Lactone gegen Ammoniak ist einzig und allein vom Charakter des die Hydroxylgruppe in der zugehörigen Oxysäure tragenden Kohlenstoffatoms abhängig, und zwar tritt Imidinbildung mit wässrigem oder alkoholischem oder sonstwie gelöstem Ammoniak ein (und zwar bei β -, γ - und δ -Lactonen)

- 1 Wenn das Hydroxyl tertiär ist



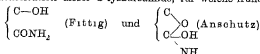
- 2 Wenn dasselbe sekundär und ungesättigt ist



Die Reaktion führt hingegen bloß zu einem mehr oder weniger labilen Oxysäureamid oder bleibt ganz aus, wenn

¹⁾ M. 20, 717 (1899) — Luksch, M. 25, 1062 (1904) — Kuhling und Falk, B. 38, 1215 (1905) — H. Weber, Diss., Bern 1905, S. 15 — Kohler, Diss., Heidelberg 1907, S. 17

²⁾ Die Konstitution dieser Oxysäureamide, für welche früher die Formeln



diskutiert werden, ist von G. Cramer (B. 31, 2813 [1898]) als der ersteren Formel entsprechend erwiesen worden

3 das Hydroxyl einem primären Alkoholrest angehört



4 oder einem gesättigten sekundären Alkohol



oder endlich

5 Phenolcharakter besitzt

Wenn sich in Orthostellung zum Phenolhydroxyl eine Nitrogruppe befindet, so kann ebenfalls eine Reaktion erzwungen werden, analog wie im Orthonitrophenol¹⁾ schon bei verhältnismäßig niedriger Temperatur direkte Substitution des Hydroxyls durch den Ammoniakrest stattfindet

Laßt man bei Abwesenheit von Wasser Ammoniak auf hoch (300°) erhitzte aromatische Lactone einwirken, so tritt direkt Ersatz des einen Sauerstoffatoms durch die NH-Gruppe ein²⁾

4 Verhalten der Lactone gegen Phenylhydrazin und Hydrazinhydrat

Analoge Regelmäßigkeiten, wie bei der Einwirkung von Ammoniak, zeigen sich auch hier

Es tritt sonach 1 Kondensation unter Wasserabspaltung ein
Wenn das Hydroxyl der zugehörigen Oxyssäure tertiär ist

I Schema $-\text{C}-\begin{array}{c} \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$ Fluoran³⁾, Diphenylphthalid⁴⁾, Phenolphthalein⁴⁾, Fluorescein⁴⁾,

II Schema $-\text{C} \begin{array}{c} \text{C} \\ \diagup \\ \text{C} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$ Benzalphthalid⁵⁾,

2 Es tritt Aufspaltung des Lactonringes und Addition der Base unter Bildung eines Oxyssäurehydrazides ein, wenn das Hydroxyl einem primären Alkoholrest angehört

III Schema $-\text{CH}_2-\text{OH}$ Valerolacton⁶⁾, Phthalid⁶⁾?)⁸⁾
oder einem gesättigten sekundären Alkohol

¹⁾ Merz und Ris, B 19, 1751 (1886)

²⁾ Graebe, B 17, 2598 (1884)

³⁾ R. Meyer und Saul, B 26, 1273 (1893)

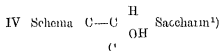
⁴⁾ Gattermann und Genzert, B 32, 1133 (1899)

⁵⁾ Ephraim, B 26, 1376 (1893)

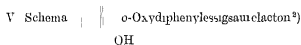
⁶⁾ Wislicenus, B 20, 401 (1887)

⁷⁾ R. Meyer und Saul a a O

⁸⁾ Wedel, Diss, Freiburg 1900, S 63 — B 33, 766 (1900) — Blaise und Luttringer, C r 140, 790 (1905) — Bull (3), 33, 1095 (1905)



oder endlich Phenolcharakter besitzt



Die von Wedel²⁾ studierten Derivate des nicht substituierten Hydrazins werden — ebenso wie die Phenylhydrazide — von Alkalien leicht verseift. Salpetrige Säure ist ohne Wirkung, und Essigsäureanhydrid regeneriert das Lacton. Mit Aldehyden (Benzaldehyd, Phthalaldehydsäure) geben diese Körper Kondensationsprodukte (Reaktion von Cautius und Stieve³⁾).

5 Einwirkung aliphatischer und aromatischer Amine

G Cramer, B 31, 2814 (1898)

6 Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf Lactone

Hans Meyer und Kiczmar, M 19, 715 (1898), siehe auch S 577

7 Einwirkung von Hydroxylamin

Im allgemeinen wirkt Hydroxylamin auf Lactone nicht ein.⁴⁾ Vgl. indessen Hans Meyer, M 18, 407 (1897) — R Meyer und Spengler, B 36, 2953 (1903)

8 Einwirkung von Chlor- und Bromwasserstoffsäure auf Lactone

Roser, Ann 220, 255 (1883)

Fittig und Morris, B 17, 202 (1884)

Biedt, B 19, 514 (1886)

Salomonson, Rec 6, 11, 14 (1887)

Swarts, Bull. Acad. roy. Belg. 24, 44 (1889)

G Cramer, B 31, 2813 (1898)

9 Reduktion durch nascenten Wasserstoff

Kilian, B 20, 2715 (1887)

E Fischer, B 22, 2204 (1889)

¹⁾ E Fischer und Paßmore, B 22, 2733 (1889)

²⁾ Wedel, Diss., Freiburg 1900, S 63 — B 33, 766 (1900) — Blaise und Luttinger, C r 140, 790 (1905) — Bull. (3), 33, 1095 (1905)

³⁾ J. pr. (2), 50, 301 (1893)

⁴⁾ Lach, B 16, 1782 (1883)

Drittes Kapitel

Nachweis und Bestimmung der Carbonylgruppe.

Erster Abschnitt

Qualitativer Nachweis der Carbonylgruppe.

Die Carbonylgruppe bildet den charakteristischen Bestandteil von zwei Gruppen von Substanzen, den Aldehyden, bei denen die C O-Gruppe einerseits an Wasserstoff gebunden ist



und den Ketonen, bei denen beide Kohlenstoffvalenzen an organische Reste gebunden sind



Die Reaktionen der Carbonylgruppe sind hauptsächlich durch ihren ungesättigten Charakter bedingt, die Aldehyde und Ketone addieren dementsprechend verschiedene Arten von Substanzen, die man von den durch die Hydratform der Aldehyde und Ketone gebildeten Glykolen



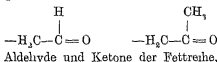
ableiten kann ¹⁾

Diese Glykole sind als solche nur dann beständig, wenn mit der CO-Gruppe mindestens ein sehr saurer Rest verbunden ist (Chloralhydrat, Mesoxalsäure)

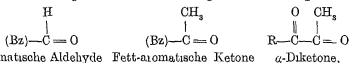
Der Charakter der mit der CO-Gruppe verbundenen Radikale bestimmt überhaupt das Verhalten der eisteien gegen Reagenzien

¹⁾ In manchen Fällen auch von vierwertigem Sauerstoff

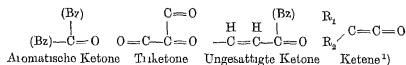
Man kann daher die carbonylhaltigen Substanzen einteilen in solche, die zwei elektropositive Reste besitzen



solche, die einen positiven und einen negativen Rest tragen



und endlich solche, welche nur mit sauren Resten verbunden sind

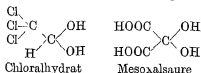


Soweit die Reaktionen dieser Substanzen durch das elektrochemische Verhalten der Komponenten bestimmt sind, zeigen sich infolgedessen Unterschiede innerhalb der einzelnen Gruppen, und man kann daher spezifische Aldehydreaktionen usw. beobachten

1 Reaktionen, welche der C.O-Gruppe überhaupt eigentümlich sind

a) Acetalbildung

Während, wie schon erwähnt, Glykole, welche beide Hydroxylgruppen am selben C-Atom enthalten, nur dann beständig sind, wenn neben letzteren sich noch eine stark negative Gruppe befindet



sind die entsprechenden Alkylather (Acetale) sehr stabile Substanzen ²⁾

¹⁾ Siehe S. 962

²⁾ Claisen, B. 26, 2731 (1893), 29, 1005, 2031 (1896), 31, 1010, 1019, 1022 (1898), 33, 3778 (1900), 36, 3664, 3670 (1903) — Ann. 281, 312 (1894), 291, 43 (1896), 297, 3, 28 (1897) — B. 40, 3903 (1907) — E. Fischer und Giehe, B. 30, 3053 (1897), 31, 545 (1898) — E. Fischer und Haffa, B. 31, 1989 (1898) — Harries, B. 33, 857 (1900), 34, 2987 (1901) — Stollé, B. 34, 1344 (1901) — Hutz, Diss., Jena 1901, S. 18 — Sachs und Heiold, B. 40, 2727 (1907) — Reitter und Hess, B. 40, 3020 (1907) — Arbusow, B. 40, 3301 (1907) — Reitter und Weindl, B. 40, 3358 (1907) — E. Fischer, B. 41, 1021 (1908)

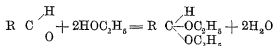
Als halbseitiges Acetal ist das Chloralalkoholat



aufzufassen

Derartige Substanzen können nach der Zeiselschen Methode (S 726) analysiert werden ¹⁾

Die Acetalisierung von Aldehyden kann nach E Fischer und Giehe durch Digerieren mit Alkohol bei Gegenwart von wenig Chlorwasserstoff erfolgen



Nach Claisen kann die Acetalisierung der Aldehyde und Ketone auf zweierlei Art bewirkt werden. Erstens durch Behandlung mit freiem, und zweitens mit naszierendem Orthoameisensäureester, d. h. mit einer Mischung von Alkohol und salzsaurem Formiminoester.

Letztere Methode, ²⁾ als die bequemere, sei an Beispielen erläutert.

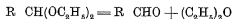
Vorher sind aber einige Bemerkungen von Wichtigkeit.

Die Acetalisierung mittels des freien Orthoameisensäureesters erfordert die Anwendung eines Katalysators, da reiner Ester ganz ohne Einwirkung ist. Ferner ist die Anwendung von Alkohol bei der Reaktion von großem Vorteil.

Die besten Bedingungen sind also, daß man den Aldehyd oder das Keton in 3 Molekulan Alkohol, eventuell auch mehr, auflöst, 1 1/10 Molekul Orthoameisensäureester zusetzt, und nun kurze Zeit erwärmt oder längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen läßt. Die Ausbeuten sind oft nahezu theoretisch.

Als Katalysatoren dienen am besten geringe Mengen Mineralsäuren, Salmiak, Eisenchlorid, Monokahiumsulfat. Noch stärker wirken salzsaures Pyridin, Ammoniumsulfat und Nitrat, doch arbeitet man zweckmäßig mit den mittelstarken Katalysatoren.

Um das Maximum an Ausbeute zu erzielen, muß man durch Vorversuche Quantität des Katalysators und Zeitdauer der Einwirkung ermitteln, da die Reaktion sonst ruckläufig wird, etwa im Sinne der Gleichung



¹⁾ Schmidinger, M 21, 36 (1900)

²⁾ Über die Verwendung der Immoester anderer Säuren siehe D. R. P. 197 804 (1908)

Beispiele

I Acetalisierung von Aldehyden

Benzaldehyd Eine Mischung von 37.5 g Benzaldehyd, 57 g Orthoamessensaureester und 49 g Alkohol wurde nach Zusatz von 0.75 g feingepulvertem Salmiak 10 Minuten lang unter Rückfluß gekocht. Die Aufarbeitung ist folgende: Abdestillieren des Alkohols und entstandenen Ameisensaureesters bis 82° unter Benutzung eines guten Fraktionieraufsatzes, Eikaltenlassen, Zugabe von etwas Wasser, Ausathern, Trocknen des Auszugs über Kaliumcarbonat, Abdestillieren des Athers und Fraktionieren. Benzaldehyd ist nicht mehr vorhanden, alles destilliert bis auf einen minimalen Rest bei 217—223°. Ausbeute 97 Proz. der Theorie. Wurde Salzsäure (0.15 ccm = 0.06 g HCl) benutzt, so stieg die Temperatur von selbst sofort auf 48°. Nach ganz kurzem Aufkochen auf dem Wasserbade wurde rasch abgekühlt und, um die weitere Einwirkung der Salzsäure abzuschnelden, mit ein paar Tropfen alkoholischen Kalis eben alkalisch gemacht. Die weitere Verarbeitung erfolgte wie weiter oben angegeben. Ausbeute 99 Proz.

In dieser Weise, mit Neutralisation der Säure vor dem Abdestillieren des Alkohols, wird in allen Fällen verfahren, wo stark wirkende saure Katalysatoren zur Anwendung kommen. Namentlich bei den so äußerst leicht zersetzlichen Ketonacetalen ist dies notwendig.

II Acetalisierung von Ketonen

Aceton Angewandt 11.6 g Aceton (aus der Bisulfitverbindung), 32.5 g Orthoester, 27.6 g Alkohol und 1 g Salmiak. Damit von dem letzteren sich möglichst viel löse, wurde zunächst der Alkohol allein einige Zeit mit dem sehr fein gepulverten Salmiak gekocht, nach dem Eikalten wurden dann die anderen Bestandteile zugesetzt. Nach achttägigem Stehen wurde ziemlich viel Ather und so viel Eiswasser (letzteres mit ein paar Tropfen Ammoniak alkalisch gemacht) zugegeben, als zur Auflösung des Salmiaks erforderlich war. Aus der abgehobenen und getrockneten atherischen Schicht resultierten bei vorsichtiger Destillation (anfangs mit langem Hempelrohr) 21 g rohen und 17½ g reinen Acetonacetals, entsprechend 80 bzw. 66 Proz. der Theorie.

III Ketonsäureester und 1,3-Diketone

1 Acetonoxalester 16 g des Esters und 16.3 g Orthoester wurden in 23 g Alkohol (5 Moleküle) gelöst und nach Zusatz von 1 g Salmiak eine Woche lang unter gelegentlichem Durchschütteln stehen gelassen. Nach Ablauf dieser Zeit wurde mit Ather verdünnt, von dem Salmiak abgesaugt, mit Wasser gewaschen und schließlich so oft mit 10proz. Sodalösung ausgeschüttelt, bis die durch etwas unverändert gebliebenen Acetonoxalester verursachte

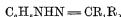
Eisenchloridreaktion nicht mehr zu bemerken war. Die getrocknete und von Äther und Alkohol befreite Flüssigkeit ging bei der Destillation im Vakuum (11 mm Druck) fast ohne Vorlauf und Nachlauf bei 127—129° über, die erhaltene Menge betrug 14 g = 87 Proz.

2 Benzoylacetone. Angewandt 65 g des Diketons, 62 g Orthoester, 60 g Alkohol und 2 g Eisenchlorid. Das Kochen darf nur ganz kurze Zeit (5—10 Minuten) fortgesetzt werden, anderenfalls wird ein großer Teil des anfangs entstandenen o-Athylderivates zu Acetophenon (und Essigester?) gespalten. Nach raschem Abkühlen und, wie oben, aufgearbeitet, nur wird statt mit Sodaaugment mit Natronlauge extrahiert. Erhalten wurden 45 g o-Athylbenzoylacetone.

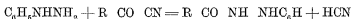
In allen Fällen wird der benutzte Alkohol vor den Versuchen durch Destillation mit etwas Natrium von jeder Spur Säure befreit.

b) Darstellung von Phenylhydrazonen¹⁾

Carbonylhaltige Substanzen verbinden sich mit Phenylhydrazin unter Wasseraustritt²⁾ zu Hydrazonen der Formel



Indessen sind nicht alle carbonylhaltigen Substanzen dieser Kondensation fähig. Körper der Formel $R \cdot CO \cdot CN$ reagieren vielmehr³⁾ nach der Gleichung



Nach E. Fischers ursprünglicher Vorschrift wird die Substanz in Wasser oder Alkohol gelöst resp. suspendiert und mit überschüssigem salzsaurem Phenylhydrazin versetzt, das mit der anderthalbfachen Menge krystallisierten essigsauren Natriums in 8—10 Teilen Wasser gelöst wurde, oder man benutzt eine Mischung aus gleichen Volumen der Base und 50proz. Essigsäure verdünnt mit etwa der dreifachen Menge Wasser, die für jeden Versuch frisch bereitet wird.

Da jetzt die reine Base leicht zugänglich ist, wird man im allgemeinen diese benutzen. Bei kleineren Proben fügt man zu der zu prüfenden Flüssigkeit einfach die gleiche Anzahl Tropfen Base und 50proz. Essigsäure.

Die Reaktion erfolgt nämlich in der Regel am leichtesten in (schwach) essigsaurem Lösung, oft schon in der Kälte, fast

¹⁾ E. Fischer, Ann. **190**, 136 (1878) — B. **16**, 661, Ann., 2241 (1883), **17**, 572 (1884) — **22**, 90, Ann. (1889), **30**, 1240 (1897).

²⁾ Über Additionsprodukte (Phenylhydrazonhydrate?) siehe Baeyer und Kochendorfer, B. **22**, 2190 (1889) — Wislicenus u. Scheidt, B. **24**, 3006, 4210 (1891) — Nef, Ann. **270**, 289, 300, 319 (1892) — Sachs und Kempf, B. **35**, 1241 (1902) — Biltz, Maué und Sieden, B. **35**, 2000 (1902) — Auweiss und Bondy, B. **37**, 3916 (1904).

³⁾ Pechmann und Wehsarg, B. **21**, 2099 (1888).

immer in kurzer Zeit beim Erhitzen auf Wasserbadtemperatur, oft auch am besten beim Stehen mit konzentrierter Essigsäure in der Kälte (Overton¹⁾)

In letzterem Falle kann aber als Nebenprodukt Acetylphenylhydrazin gebildet werden

Auch überschüssige verdünnte Essigsäure kann durch Bildung von Acetylphenylhydrazin zu Iritumein Anlaß geben²⁾ Nach Milrath³⁾ bildet sich dieses schon beim dreistündigen Erhitzen von 7proz. Essigsäure auf dem Wasserbade mit der äquivalenten Menge Phenylhydrazin. Das Acetylphenylhydrazin schmilzt bei 126—128°

Speziell für die Darstellung der Osazone empfiehlt E. Fischer neuerdings,⁴⁾ das zuerst angegebene Gemisch von zwei Teilen salzsaurem Phenylhydrazin und drei Teilen wasserhaltigem Natriumacetat anzuwenden

Das salzsaure Phenylhydrazin muß unbedingt rein sein gefärbte Präparate müssen daher so lange aus heißem Alkohol umkrystallisiert werden, bis sie ganz farblos geworden sind. Arbeitet man mit freier Base in verdünnt-essigsaurer Lösung, so empfiehlt es sich, der Lösung Kochsalz zuzufügen

Reinigen des Phenylhydrazins⁵⁾ Man löst die Base in ungefähr dem gleichen Volum reinen Aethers, kühlt auf ca. —10° ab, saugt stark ab und wiederholt das Umkrystallisieren. Das so erhaltene Präparat darf nur ganz schwach gelb gefärbt sein und muß sich in der zehnfachen Menge eines Gemisches von einem Teil 50proz. Essigsäure und 9 Teilen Wasser völlig klar lösen

Durch Destillation bei 10—20 mm Druck kann das Phenylhydrazin ebenfalls bequem gereinigt werden

Wegen der Empfindlichkeit gegen die Luft ist es ratsam, die Base in zugeschmolzenen Glasgefäßen aufzuheben

Freie Mineralsäuren, welche die Reaktion verzögern oder ganz verhindern können, müssen vorher durch Natronlauge oder Soda neutralisiert werden

Besonders schädlich ist die Anwesenheit von salpetriger Säure, welche mit dem Hydrazin Diazobenzolamid und andere ohje Produkte erzeugt. Sie muß durch Harnstoff zerstört werden

Aldehyde und α -Diketone,⁶⁾ sowie Ketonsäuren, nicht aber die einfachen Ketone, reagieren auch mit salzsaurem Phenylhydrazin

¹⁾ B 26, 20 (1893). Die günstige Wirkung des Eisessigs beruht jedenfalls auf seiner Wasserentziehung und der Schwerlöslichkeit der Hydrazone in demselben

²⁾ Anderlini, B 24, 1993, Ann (1901) — Jaffé, Z physiol 22, 536 (1896) — Meisenheimer, B 41, 1010, Ann (1908) — Siehe Milrath, M 29 339 (1908)

³⁾ Ost Ch Ztg 11, 84 (1908) — Z physiol 56, 132 (1908)

⁴⁾ B 41, 77 (1908)

⁵⁾ Overton, B 26, 19 (1893) — E. Fischer, B 41, 74 (1908) — Siehe dazu Milrath, M 29, 343 (1908)

⁶⁾ Petrenko Kritschenko und Eltschaninoff, B 34, 1699 (1901)

Besonders empfindliche Hydrazone werden auch schon durch überschussiges Phenylhydrazin angegriffen ¹⁾

Manche Hydrazone müssen auch vor Licht geschützt, in offenen Gefäßen aufgehoben werden, weil sie sonst der Selbstzersetzung anheimfallen ²⁾

Das bei Lichtabschluß dargestellte farblose, gutkristallisierte Hydraxon der Ketonsäure $C_7H_{12}O_4$ z. B. färbt sich im Tageslichte bald gelb und zerfließt zu einem schmelzigen Brei ³⁾

Nach einigem Stehen oder nach dem Abkühlen der Lösung pflegt sich das Kondensationsprodukt ölig oder krystallinisch abzuscheiden. In letzterem Falle wird es aus Wasser, Alkohol oder Benzol gereinigt. Für viele Fälle empfiehlt es sich, die Hydrazone (Osazone) zu ihrer Reinigung in Pyridin resp. Alkohol und Pyridin zu lösen und eventuell durch Benzol, Ligroin oder Äther, manchmal auch Wasser zu fallen (Neubeig ⁴⁾). Zur Extraktion von Hydrazonen aus komplexen Mischungen ist Essigester sehr empfehlenswert (Taniet ⁵⁾).

Manchmal empfiehlt es sich, den zu untersuchenden Körper mit Phenylhydrazinbase ohne Verdünnungsmittel zu erhitzen, ⁶⁾ selbst unter Druck, ⁷⁾ wenn keine Gefahr der Hydrazidbildung vorliegt.

Man gießt danach in Wasser und preßt das ausgeschiedene Hydraxon ab, wäscht mit verdünnter Salzsäure, um den Überschuß an Phenylhydrazin zu entfernen, und kristallisiert um.

Oder man wäscht das Reaktionsprodukt mit Glycerin und verdrängt das letztere mit Wasser ⁸⁾.

Die Ketone der Fettreihe reagieren auch leicht in athe-rischer Lösung. Das gebildete Wasser entfernt man durch frisch gegluhte Pottasche.

In Ketophenolen und Ketoalkoholen empfiehlt es sich, die Hydroxylgruppen zu acetylieren, Säuren gelangen als Ester oder nach Bamberger ⁹⁾ als Natriumsalze zur Verwendung, lassen sich auch öfters unter Zusatz von Mineralsäuren kondensieren (Elbers ¹⁰⁾).

Über die Darstellung von Hydrazonen aus Oximen siehe S. 913.

Hydraxonbildung nur durch Anilinverdrängung aus dem Chino-phthalonanil. Eibner und Hofmann, B. 37, 3018 (1904). — Siehe auch Walther, B. 35, 1656 (1902).

¹⁾ Knick, B. 35, 1166 (1902).

²⁾ Meister, B. 40, 3443 (1907).

³⁾ Fittig, Ann. 558, 29 (1907).

⁴⁾ B. 32, 3384 (1899). — Bertrand, C. r. 180, 1332 (1900). — Sal-kowski, Z. physiol. 84, 172 (1901). — Mayer, Z. physiol. 82, 538 (1901). — Furth, Hofmeisters Beitr. z. ch. Physiol. 1901. — Wohlgemuth, Ber. k. h. Wochenschr. 1900. — Z. physiol. 85, 571 (1902). — Bial, Verh. d. Kongr. f. inn. Medizin 1902. — W. Mayer, Diss., Göttingen 1907, S. 26.

⁵⁾ Bull. (3), 27, 392 (1902).

⁶⁾ Ciamician und Silber, B. 24, 2985 (1891). — Baeyer, B. 27, 813 (1894).

⁷⁾ Hemmelmayr, M. 14, 395 (1893).

⁸⁾ Thoms, B. 29, 2988 (1896).

⁹⁾ B. 19, 1430 (1886).

¹⁰⁾ Ann. 227, 353 (1885).

Auch das Carbonyl mancher Lactone und Saureanhydride vermag mit Phenylhydrazin unter Wasserabspaltung zu reagieren,¹⁾ ein Verhalten, welches diese Verbindungen gegen Hydroxylamin nicht zeigen²⁾

Dagegen³⁾ sind manche Chinone teils indifferent gegen Phenylhydrazin, wie das Anthrachinon, oder reagieren nur mit einem Molekül Phenylhydrazin, wie die Naphthochinone und das Phenanthrenchinon, oder sie wirken oxydierend auf das Reagens unter Bildung von Kohlenwasserstoff (Benzochinon, Toluchinon, amphi-Naphthochinon⁴⁾ usw.) Auch ortho-disubstituierte Ketone reagieren oft nicht mit Phenylhydrazin (Baum⁵⁾, V Meyer⁶⁾

Manchmal gelingt aber auch hier die Hydrazonbildung auf einem Umwege — ähnlich wie die Oximbildung aus Thioderivaten möglich ist⁷⁾ Tetramethyldiaminobenzaldehyd gibt weder mit Phenylhydrazin noch mit Hydroxylamin ein Kondensationsprodukt, liefert aber ein Semicarbazon⁸⁾ Siehe S 701

Durch einen eigentümlichen Oxydationsvorgang, wobei aus einem Teile des verwendeten Phenylhydrazins Ammoniak und Anilin entstehen, werden aus den Oxyketonen und Oxyaldehyden der Fettreihe Osazone gebildet (E Fischer und Tafel⁹⁾

Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf halogenhaltige Aldehyde und Ketone kann das Halogen eventuell unter Osazonbildung eliminiert werden¹⁰⁾

Über die Schmelzpunktsbestimmung von Hydrazonen und Osazonen siehe S 90

Die Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl läßt sich in diesen Substanzen ausführen, wenn man mit größeren Mengen reinen Zinkpulvers und starker Schwefelsäure in der Wärme reduziert und schließlich neben einem Tropfen Quecksilber auch etwas Kahumpersulfat zusetzt¹¹⁾

Phenylhydrazinsulfosäure

bildet mit aromatischen Aldehyden und Ketonen fast ausschließlich Additionsprodukte. Aliphatische Diketone dagegen reagieren unter Pyrazolbildung¹²⁾

¹⁾ Hemmelmann, M 13, 667 (1892) — R Meyer u E Saul, B 26, 1271 (1893) — Ephraim, B 26, 1376 (1893)

²⁾ V Meyer u Munchmeyer, B 19, 1706 (1886) — Hutte, J pr (2), 33 99 (1886)

³⁾ Siehe S 700

⁴⁾ Willstätter und Parnas, B 40, 3971 (1907)

⁵⁾ B 28, 3209 (1895)

⁶⁾ B 29, 830, 836 (1896)

⁷⁾ S 641

⁸⁾ Sachs und Appenzeller, B 41, 99 (1908)

⁹⁾ B 20, 3186 (1887)

¹⁰⁾ Heus, Ann 282 231 (1886) — Nastvogel, Ann 248, 85 (1888) — R Meyer und Marx, B 41, 2470 (1908)

¹¹⁾ Milbauer, Böhm Ztschr f Zuckerind 28, 339 (1904)

¹²⁾ Clausen und Roosen, Ann 278, 296 (1893) — Über die relative Beständigkeit der Phenylhydrazinsulfosäureadditionskörper an Aldehyde und

c) Darstellung substituierter Phenylhydrazone

In vielen Fällen sind substituierte Hydrazine, welche besonders gut kristallisierende Derivate liefern, zum Nachweise der CO-Gruppe empfehlenswert. Es kommen hier hauptsächlich die folgenden Substanzen in Betracht:

Parabromphenylhydrazin,
Ortho-, Meta- und Parantiphenylhydrazin,
2,4-Dinitrophenylhydrazin,
Methylphenylhydrazin,
Benzylphenylhydrazin,
Diphenylhydrazin,
Naphthylhydrazin

Parabromphenylhydrazin

Dieses Reagens ist namentlich zur Erkennung einzelner Zuckerarten (Ribose, Arabiose) sehr geeignet (E. Fischer¹⁾).

Von Tiemann und Krüger²⁾ ist dasselbe speziell zur Darstellung des Ison- und Isonhydrazons benutzt worden.

Das p-Bromphenylhydrazin wird meist in essigsaurer Lösung zur Einwirkung gebracht, wobei Temperaturerhöhung durch Kochen zu vermeiden ist, zur Hintanhaltung der Bildung von Acet-p-Bromphenylhydrazin³⁾. Auch in methyl⁴⁾ oder athylalkoholischer⁵⁾ Lösung kann es verwendet werden, man kann dann die Lösung am Rückflußkühler kochen.

Zum Umkristallisieren der gebildeten Hydrazone wird zweckmäßig schwach verdünnter Methylalkohol, weniger gut Ligroin (bei Luftabschluß) verwendet. Die anderen Lösungsmittel verändern die Hydrazone unter Rotfärbung.

Neubeerg⁶⁾ empfiehlt, die ursprüngliche Fischersche Vorschrift der Hydratzonbereitung anzuwenden. Das p-Bromphenylhydrazon der Glucuronsäure erhielt er folgendermaßen:

Fügt man zu 250 ccm wässriger Glucuronsäurelösung eine zuvor zum Sieden erhitzte Lösung von 5 g salzsaurem p-Bromphenylhydrazin und 6 g Natriumacetat, so trübt sich die Flüssigkeit, wird aber beim Erwärmen im Wasserbade wieder klar. Nach 5–10 Minuten beginnt die Ausscheidung hellgelber Nadeln. Man entfernt vom Wasserbade und erhält beim Abkühlen eine reichliche Kristallmenge. Man saugt

Ketone in Rücksicht auf die Anwesenheit acidifizierender Gruppen im Carbonyl-körper siehe Biltz, B 85, 2008 (1902) — Biltz, Maué und Sieden, B 85, 2000 (1902) — Siehe Sachs und Kempf, B 85, 1231 (1902).

¹⁾ B 21, 4221, Anna (1891).

²⁾ B 28, 1755 (1895).

³⁾ Michaelis, B 26, 2190 (1893).

⁴⁾ Liebermann und Lindenbaum, B 41, 1615 (1908).

⁵⁾ Lotte Weil, M 29, 903 (1908) — Winzheimer, Arch 246, 352 (1908).

⁶⁾ B 32, 2395 (1899) — Siehe auch Mayer und Neubeerg, Z physiol 29, 256 (1900).

dieselbe ab, erhitzt das klate Filtrat von neuem im Wasserbade bis zur Krystallabscheidung, läßt erkalten, saugt ab usw. Durch 4—5 malige Wiederholung dieser Operation gelingt es in 2—3 Stunden, fast die gesamte Glucuronsäuremenge als Hydrazinverbindung zu fällen.

Die verschiedenen, auf einem Filter gesammelten Niederschläge der Hydrazinverbindung wäscht man an der Saugpumpe (am besten auf einer Porzellannutsche mit großer Oberfläche) gründlich mit warmem Wasser und dann mit absolutem Alkohol, bis dieser ganz schwach gelb gefärbt abläuft. Hierdurch entfernt man eine anhaftende dunkle Substanz und erhält die Verbindung als leuchtend hellgelbe Krystallmasse ¹⁾

Darstellung von Parabromphenylhydrazin (Michaelis)

20 g Phenylhydrazin werden in 200 g Salzsäure vom sp Gew 1.19 eingegossen und das abgeschiedene Salz in der Flüssigkeit gleichmäßig verteilt.

Man kühlt nun auf 0° ab und läßt unter starkem Schütteln in 10—15 Minuten 22.5 g Brom entropfen. Nach 24stündigem Stehen saugt man ab und wäscht mit wenig kalter Salzsäure, löst in Wasser und versetzt mit Natronlauge.

Die Base scheidet sich dabei in festen, krystallinischen Flocken ab, welche mit Äther extrahiert und nach dem Verdampfen des letzteren aus heißem Wasser umkrystallisiert werden. Die salzsaure Mutterlauge enthält Bromdiazobenzolchlorid, zu dessen Reduktion man 60 g Zinnchlorür einträgt. Den entstandenen Niederschlag versetzt man — nach dem Absaugen und Waschen mit starker Säure — mit Wasser und überschüssigem Alkali und reinigt die Base, wie oben angegeben.

Ausbeute 80 Proz.

Das p-Bromphenylhydrazin ist möglichst von Licht und Luft geschützt, also in gut schließenden, gefärbten Flaschen, aus denen man die Luft zweckmäßig durch Kohlendioxyd oder Leuchtgas verdrängt hat, aufzubewahren.

Gut krystallisierte und ausreichend trockene Präparate halten sich jahrelang unverändert. Verfärbte Präparate lassen sich durch Umkrystallisieren aus Wasser unschwer reinigen. Es empfiehlt sich, die erhaltenden Flüssigkeit einige Tropfen Sodaaugment hinzuzusetzen.

Reines p-Bromphenylhydrazin schmilzt bei 107—109°.

Acet-p-Bromphenylhydrazin schmilzt bei 167°.

Zur Spaltung von p-Bromphenylhydrazonen erhitzt man Liebermann und Lindenbaum²⁾ mit an Salzsäure gesättigtem Eisessig auf 125—130°.

¹⁾ Andere p-Bromphenylhydrazone: Tiemann, B 28, 2191, 2491 (1895) — Giemsa, B 33, 2098 (1900) — Mayer und Neuberg, B 33, 3229 (1900) — Bunner, Z physiol 29 260 (1900) — Hauser, Ztschr Unters Nahr Gen 3, 535 (1900).

²⁾ B 40, 3571 (1907).

Metanitrophenylhydrazin ¹⁾

Darstellung 10 g m-Nitroanilin werden durch Erwärmen in 100 g konzentrierter Salzsäure gelöst, beim Erkalten scheidet sich das salzsaure Nitroanilin teilweise aus. Diese Lösung wird bei niedriger Temperatur mit 5 g Natriumnitrit — gelöst in 35 g Wasser — diazotiert. Die braun gewordene Flüssigkeit läßt man unter zeitweiligem Umrühren so lange ohne Kühlung stehen, bis das auskristallisierte salzsaure Nitroanilin verschwindet. Zu der Diazolösung werden 32 g Zinnchlorür, in dem gleichen Gewichte konzentrierter Salzsäure gelöst, tropfenweise hinzugegeben, die Temperatur soll dabei nicht viel über 0° steigen, da sich sonst der Diazokörper unter Stickstoffentwicklung zersetzt. Jeder Tropfen der Zinnchlorürlösung bringt eine rotliche Ausscheidung hervor.

Nach beendeter Reduktion wird der Niederschlag abgesaugt, ausgewaschen, in viel heißem Wasser gelöst und durch die warme, braune Flüssigkeit Schwefelwasserstoff geleitet. Die vom Schwefelzinn abfiltrierte hellgelbe Lösung scheidet beim Erkalten das salzsaure m-Nitrophenylhydrazin in losen, kurzen, durchsichtigen, gelb gefärbten Tafeln aus.

Die Base gewinnt man aus dem salzsauren m-Nitrophenylhydrazin, indem man dasselbe mit Natriumacetat zersetzt. Aus Alkohol kristallisiert, bildet sie feine, kanariengelbe, faserige Nadelchen vom Schmelzpunkte 93°.

Zur Darstellung von Hydrazonen erwärmt man einige Zert in alkoholischer Lösung.

Wichtiger als dieses, nur gelegentlich ¹⁾ verwendete Produkt, ist das namentlich von Bamberger empfohlene

Paranitrophenylhydrazin

Darstellung ²⁾ 10 g p-Nitroanilin werden mit Wasser befeuchtet, mit 21 g Salzsäure (37 Proz.), etwas Eis und 6 g Natriumnitrit in 10 g Wasser diazotiert, die ev. filtrierte Lösung wird, nachdem sie mittels gesättigter Sodaaesung abgestumpft und auf 100 ccm verdünnt ist, langsam und unter Rühren in die auf 0° abgekühlte Sulfatlauge (50 ccm), zu welcher noch 10 g festes Kaliumcarbonat zuvor hinzugefügt sind, einlaufen gelassen. Die Flüssigkeit ist alsbald in einen Krystallbrei des Salzes $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{SO}_3\text{KNHSO}_3\text{K}$ verwandelt. Dasselbe wird scharf abgenutscht, mit wenig kaltem Wasser gewaschen, filterfeucht in einer Schale mit 40 ccm Salzsäure (37 Proz.) + 40 ccm Wasser übergossen und etwa 5 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Das nach dem Abkühlen ausgeschiedene Gemenge von Chloralkali und salzsaurem Nitrophenylhydrazin wird abgesaugt und in

¹⁾ Bischler und Biedsky, B 22, 2809 (1889) — Ekenstein und Blankma, Rec 24, 33 (1903)

²⁾ Bamberger und Kraus, B 29, 1834 (1896) — Borsche und Reclaire, B 40, 3806 (1907)

konz wässrige Lösung zuerst unter Kühlung mit gesättigter Soda-Lösung, zum Schlusse mit Natriumacetat versetzt, die alsdann ausgeschiedene Hydrazinbase ist ohne weiteres rein. Aus der Mutterlauge erhält man durch Neutralisieren noch weitere Mengen von Hydrazin.

Zum Nachweise von Aldehyden und Ketonen¹⁾ fugt man in der Regel die wässrige Lösung des Chlorhydrates der wenn möglich ebenfalls wässrigen Lösung des Untersuchungsobjektes hinzu, ist dieses Verfahren nicht angängig, so kommt die freie Base in alkoholischer oder essigsaurer Lösung zur Anwendung.

Dakin²⁾ löst z. B. die carbonylhaltige Substanz in wenig Wasser oder Alkohol und fugt eine kalte, filtrierte Lösung von p-Nitrophenylhydrazin in 30 Teilen 40proz. Essigsäure hinzu.

Das p-Nitrophenylhydrazin liefert Derivate, die sich nicht nur durch große Beständigkeit und außerordentliches Krystallisationsvermögen, sondern auch durch bequeme Löslichkeitsverhältnisse auszeichnen. Zur Reinigung empfiehlt sich Umkrystallisieren aus Alkohol³⁾ oder Lösen in Pyridin und Ausfällen mit Äther,⁴⁾ Wasser oder Toluol⁵⁾. Es ist auch als mikrochemisches Reagens sehr geeignet⁶⁾.

Manche p-Nitrophenylhydrazine sind so stark sauer, daß sie sich in wässrigen Atzlaugen auflösen; derartige Salzlösungen sind immer gefärbt (tiefrot oder tiefblau). Die Färbung tritt namentlich bei Alkoholzusatz hervor.⁷⁾

Dagegen sind die Phenylhydrazine vieler Oxvaldehyde in Kalilauge unlöslich⁸⁾.

Verhalten gegen Chinonimine siehe S. 702.

O-Itionitrophenylhydrazin

haben Ekenstein und Blankema⁹⁾ auch für die Diagnose von Zuckerarten empfohlen, ebenso Boische¹⁰⁾ für die Überführung von Chinonen in Hydrazone (Oxazoverbindungen), Busch und Weiß¹¹⁾ haben das

¹⁾ Bamberger und Steinitzki, B. 26, 1306 (1893) — Bamberger, B. 32, 1804 (1899) — Hyde, B. 32, 1810 (1899) — Feist, B. 33, 2098 (1900) — Wohl und Neuberg, B. 33, 3095 (1900) — Bamberger und Grob, B. 34, 546, Ann. (1901) — Ekenstein und Blankema, R. 22, 434 (1903) — Medwedow, B. 38, 1646 (1905) — Schoorl und Van Kalnouthout, B. 39, 280 (1906) — Braun, B. 40, 3945, 3948 (1907) — Auwers und Hessenland, B. 41, 1826 (1908).

²⁾ Journ. of Biol. Chem. 4, 235 (1908).

³⁾ Dakin, Journ. of Biol. Chem. 4, 235 (1908).

⁴⁾ Neuberg, B. 32, 3385, Ann. (1899).

⁵⁾ Neuberg, B. 41, 902 (1908).

⁶⁾ Behrens, Ch. Ztg. 27, 1103 (1903).

⁷⁾ Bamberger und Djerdjian, B. 33, 536 (1900) — Blumenthal und Neuberg, Deutschemed. Woch. 1901, Nr. 1 — Meister, B. 40, 3445 (1907).

⁸⁾ Anselmino, B. 35, 4099 (1902).

⁹⁾ Rec. 24, 33 (1905) — Phenylcarbaminsäure o-nitrophenylhydrazid.

¹⁰⁾ Boische und Reclaire, B. 40, 3812 (1907).

¹¹⁾ Ann. 357, 175 (1907).

¹²⁾ Rec. 22, 439 (1903).

p-Di(nitrodibenzyl)hydiazin

auf seine Verwendbarkeit geprüft. Es hat vor den Nitrophenylhydrazinen keine Vorzüge.

2,4-Dinitrophenylhydrazin¹⁾

6,5 g Hydrazinsulfat werden mit 25 ccm 20proz. Kalilauge bis zur beendeten Umsetzung zum Sieden erhitzt, nach dem Erkalten mit 50 ccm Alkohol versetzt und nach einiger Zeit vom abgeschiedenen Kaliumsulfat abgesaugt. Das Filtrat wird mit einer Lösung von 5 g Dinitrobenzol auf dem Wasserbade erhitzt. Dabei färbt es sich zunächst rot, dann beginnt das Dinitrophenylhydrazin auszukristallisieren, dessen Menge nach halbstündigem Erhitzen 3,2 g beträgt. Etwa dieselbe Quantität läßt sich aus den Mutterlaugen dieser ersten Kristallisation gewinnen, wenn sie noch einmal etwas längere Zeit mit 4 g Dinitrobenzol und 3,5 g kristallisiertem Natriumacetat als salzsäurebindendem Mittel erwärmt werden. Ausbeute ca. 65 Proz.

Beispiel der Einwirkung auf ein Benzochinon

1 g Dinitrophenylhydrazin wird mit etwa der berechneten Menge Salzsäure zusammen in 60 ccm siedendem Alkohol gelöst, 0,5 g Chinon hinzugefügt, und dann mit Wasser auf Zimmertemperatur abgekühlt. Das Eintreten der Reaktion macht sich durch einen deutlichen Färbenumschlag nach dunkelrot bemerkbar. Man verdünnt mit Wasser bis zur bleibenden Trübung. Nunmehr kristallisieren feine braune Nadeln in großer Menge aus, die noch einmal in derselben Weise umkristallisiert bei 185–186° schmelzen. Spielend leicht löslich in absolutem Alkohol. Sie werden auch von Alkalien leicht mit prachtvoll blauschüblig roter Farbe aufgenommen.

as-Methylphenylhydrazin

Für die Erkennung und Isoherung der Ketosen, welche sonst mangels charakteristischer Reaktionen mit Schwierigkeiten verknüpft ist, sollen die sekundären asymmetrischen Hydrazine vom Typus



speziell das Methylphenylhydrazin nach den Angaben von Neuberg²⁾ vorzüglich geeignet sein, es gaben nur die Ketozucker mit dieser Hydrazinbase ein Methylphenylosazon, während die Aldosen und Aminosucker vom Typus des Chitosamins dazu nicht befähigt seien,

¹⁾ Siehe Purgotti, Gazz. 24, 555 (1899) — Borsche, Ann. 357, 180 (1907).

²⁾ B. 35, 959, 2626 (1902) — E. Fischer, B. 22, 91 (1889), 35, 969, 2626 (1902) — Neuberg und Strauß, Z. physiol. 36, 233 (1902) — Neuberg, B. 37, 4616 (1904) — Pieraerts, Bull. Ass. Chim. 26, 47 (1908).

die beiden letzteren hieferten damit ausschließlich farblose Hydrazone, die in allen Fällen leicht von dem intensiv gefärbten Osazon getrennt bzw. unterschieden werden konnten.

Die Osazonbildung, welche nach E. Fischer auf einer intermediären Osobildung beruht, kann nach diesen Beobachtungen nur bei Ketoalkoholen — $\text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$, nicht aber bei Aldehydalkoholen $\text{CHOH} \cdot \text{CH} \cdot \text{O}$ stattfinden. Nach Ofner¹⁾ liefern aber auch Aldosen Methylphenylosazone. Dies ist wahrscheinlich durch eine vorausgehende, durch das Hydrazin bewirkte, Umlagerung des Zuckers zu erklären.

Bei den Zuckern nimmt die Beständigkeit der Osazone mit der Größe des neben der Phenylgruppe im Hydrazin vorhandenen Radikals ab, während nach Lobry de Bruyn und Ekenstein²⁾ die Schwerlöslichkeit der Hydrazone mit der Größe des Substituenten zu steigen pflegt.

Man wird daher zur Darstellung der Osazone das Methyl-, für Hydrazone das Benzyl- und Diphenylhydrazin vorziehen.

Beispielsweise werden zur Darstellung des d-Fructose Methylphenylosazons 18 g. Levulose in 10 ccm Wasser gelöst, 4 g Methylphenylhydrazin und so viel Alkohol zugesetzt, daß eine klare Lösung entsteht. Nach Zusatz von 4 ccm Essigsäure von 50 Proz. färbt sich die Flüssigkeit schnell gelb. Man erwärmt noch 5—10 Minuten lang auf dem Wasserbade und läßt dann das Osazon auskristallisieren. Zur Reinigung benutzt man 10 proz. Alkohol und dann ein Gemisch von Chloroform und Petroläther.

Bestimmung von Raffinose mittels *o*-Methylphenylhydrazin. Ofner, Bohm Ztschr. f. Zuckerind. **31**, 326 (1907) — Pieraerts a. a. O.

Darstellung des Methylphenylhydrazins³⁾

Ein Gemisch von 5 Teilen kauflichen Methylphenylmethylamin und 10 Teilen Eisessig wird in kleinen Portionen unter fortwährendem Umrühren in ein Gemenge von 35 Teilen Wasser und 20 Teilen Zinkstaub eingetragen, wobei man die Temperatur der Flüssigkeit durch sukzessiven Zusatz von 45 Teilen Eis auf 10—20° hält. Nach dem das Gemisch unter öfterem Umrühren noch einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur gestanden, wird bis nahe zum Sieden erhitzt, nach einiger Zeit heiß filtriert und der zurückbleibende Zinkstaub mehrmals mit warmer, stark verdünnter Salzsäure ausgezogen.

Die Base wird am besten in der Wärme durch einen großen Überschuß sehr konzentrierter Natronlauge abgeschieden und in Äther aufgenommen. Das so erhaltene Rohol wird mit der berechneten Menge 40 proz. Schwefelsäure versetzt, auf 0° abgekühlt und mit

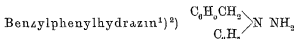
¹⁾ B. **37**, 3362, 3848, 3854, 4399 (1904) — M. **25**, 592, 1153 (1904), **26**, 1165 (1905), **27**, 75 (1906) — Ost, Z. ang. **18**, 30 (1905).

²⁾ Rec. **15**, 225 (1896).

³⁾ E. Fischer, Ann. **190**, 153 (1877), **236**, 198 (1886).

dem gleichen Volumen absoluten Alkohols verdünnt. Die abgeschiedene Kristallmasse wird mit Alkohol gewaschen, abgeprießt und aus siedendem absolutem Alkohol umkristallisiert. Das so gereinigte Sulfat wird durch konzentrierte Lauge zerlegt und die in Freiheit gesetzte Base, am besten im Vakuum, destilliert.

Siedepunkt bei 35 mm 131° (corr.), bei Atmosphärendruck 227° C.



Dasselbe ist namentlich für die Isolierung von Zuckern weitvoll, da es sehr schwerlösliche Hydrazone bildet.

Darstellung¹⁾ 2 Moleküle Phenylhydrazin und 1 Molekül Benzylchlorid werden ohne Kühlung gemischt einige Zeit bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Dabei erhitzt sich die Masse sehr stark. Nach dem Abkühlen warmt man auf dem Wasserbade wieder an und setzt Wasser zu. Das salzsaure Phenylhydrazin geht in Lösung, während das *o*-Benzylphenylhydrazin als schweres Öl völlig ungelöst zurückbleibt. Zur Reinigung nimmt man mit Äther auf, trennt die wässrige Schicht ab, wäscht den Äther mit destilliertem Wasser und schüttelt dann mit verdünnter Salzsäure, in welcher das Chlorhydrat des Benzylphenylhydrazins sich löst, während die Verunreinigungen in dem Äther bleiben. Die Lösung des Chlorhydrates wird auf dem Wasserbade eingedampft und das Salz durch konzentrierte Salzsäure in Form weißer Nadeln gefällt. Smp 166—167°.

Die freie Base, durch Atzkali abgeschieden, bildet ein schweres, schwach braunlich gefärbtes Öl, das sich nach dem Trocknen in ätherischer Lösung mit Kaliumcarbonat, bei 38 mm Druck zwischen 216—218° unzersetzt destillieren läßt. Die reine Base ist in verdünnter Salzsäure vollkommen löslich.

Beim Stehen geht¹⁾ das Benzylphenylhydrazin partiell in Benzalbenzylphenylhydrazin (Smp 111°) über, das in Alkohol schwer löslich ist, und zu Tauschungen²⁾ Veranlassung geben kann.

Zur Darstellung von Hydrazonen arbeitet man am besten in neutraler alkoholischer Lösung.

So kristallisiert z. B. das 1-Xylosebenzylphenylhydrazon aus, wenn man 3 g Xylose, in 5 ccm Wasser gelöst, mit einer Lösung von 4 g Benzylphenylhydrazin in 20 ccm absolutem Alkohol mischt und nach gelindem Erwärmen mit Wasser bis zur starken Trübung ver-

¹⁾ Minunni, Gazz. 22, (2), 210 (1892). — Giernsa, B. 33, 2997 (1900). — Ofner, B. 37, 2623 (1904). — M. 25, 593, 1153 (1904).

²⁾ Lobry de Bruyn und van Ekenstein, Rec. 15, 97, 227 (1896). — Ruff und Ollendorf, B. 32, 3235 (1899). — Hilger und Rothenfußer, B. 35, 1843 (1902). — Neuberg, B. 35, 962 (1902).

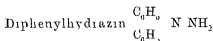
³⁾ Milrath, Privatmitteilung.

⁴⁾ Ofner, M. 25, 593 (1904). — Goldschmiedt, B. 41, 1862 (1908).

⁵⁾ Minunni, Gazz. 27, (2), 242 (1897). — Michaelis, B. 41, 1427 (1908). — Siehe Goldschmiedt a. a. O. und Milrath, B. 41, 1865 (1908).

setzt Nach einigen Stunden ist die ganze Masse zu einem Brei seidenglanzender weißer Nadeln erstarrt

Man spaltet die Benzylphenylhydrazone mittels Formaldehyd ¹⁾



ist hauptsächlich in der Zuckereihe verwendet worden, ²⁾ kann aber auch mit Vorteil bei Aldehyden angewendet werden ³⁾

Im Gegensatz zum Phenylhydrazin verbindet sich das weniger basische Diphenylhydrazin in der Kälte erst nach längerem Stehen mit den gewöhnlichen Zuckerarten, liefert dann aber beständige, in Wasser schwer lösliche und schon krystallisierende Hydrazone. Rascher erfolgt die Reaktion beim Erwärmen. Da die Base sowohl in Wasser als auch in verdünnter Essigsäure sehr schwer löslich ist, so benutzt man alkoholische Lösungen.

Darstellung ⁴⁾ Zu einer gut gekühlten Lösung von 40 Teilen kauflichen Diphenylamins in 200 Teilen Alkohol und 30 Teilen Salzsäure (sp. Gew. 1.19) werden allmählich 35 Teile salpetrigsaures Natrium (28 Proz. N₂O₅ enthaltend) in konzentrierter wässriger Lösung (2.3) unter gutem Umschütteln eingetragen. Die Flüssigkeit färbt sich anfangs dunkelgrün, gegen Ende der Operation meist dunkelbraun und scheidet neben Chlornatrium reichliche Mengen des Nitrosamins in blätterigen Krystallen ab. Durch starke Abkühlung und vorsichtigen Zusatz von wenig Wasser wird auch der Rest des letzteren ziemlich vollständig ausgefällt, während die dunkelgefärbten öligen, vorzüglich von Verunreinigungen des Diphenylamins herstammenden Nebenprodukte größtenteils in Lösung bleiben. Durch Abfiltrieren und Auswaschen mit kleinen Mengen Alkohol erhält man eine hell gelbe Krystallmasse, welche, nach Entfernung des beigemengten Kochsalzes durch Waschen mit Wasser, aus fast reinem Nitrosamin besteht.

Zur vollständigen Reinigung des Rohproduktes genügt einmaliges Umkrystallisieren aus heißem Ligrom (Siedep. 70—100°), worin dasselbe in der Wärme außerordentlich leicht, in der Kälte sehr schwer löslich ist. Zur Umwandlung in die Hydrazinbase wird die Lösung des Nitrosamins in der fünffachen Menge Alkohol mit überschüssigem Zinkstaub versetzt und allmählich Eisessig in kleinen Mengen zugegeben, wobei gut gekühlt werden muß. Die Reaktion ist beendet,

¹⁾ Winterstein und Hiestand, Z. physiol. 54, 312 (1908)

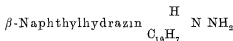
²⁾ Miller, Plochl und Rohde, B. 25, 2063 (1892) — Neuberg, B. 33, 2245 (1900) — Neuberg, Ztschr. Ver. Zuck. 1902, 247 — B. 37, 4618 (1904) — Muther und Tollens, B. 37, 311 (1904) — Tollens und Maurenbrecher, B. 38, 500 (1905) — Graaf, Pharm. Weekblad 42, 685 (1905) — Ch. Ztg. 29, 991 (1905)

³⁾ Maurenbrecher, Ztschr. f. Zuckerind. 56, 1046 (1906) — B. 39, 3583 (1906)

⁴⁾ E. Fischer, Ann. 190, 174 (1875) — Stahel, Ann. 258, 242 (1891) — Overton, B. 26, 19 (1893)

wenn eine abfiltrierte Probe auf Zusatz von konzentrierter Salzsäure nicht mehr die dem Nitrosamin eigentümliche grunblaue Färbung zeigt. Die heiß vom Zinkstaub abfiltrierte Lösung wird auf $\frac{1}{4}$ ihres Volums eingedampft und mit einem großen Überschuß von rauchender Salzsäure unter Abkühlen und Umrühren allmählich versetzt. Das beim Erkalten ausgeschiedene Chlorhydrat wird zur Trennung von zurückbleibendem Diphenylamin dreimal in Wasser gelöst, mit konzentrierter Salzsäure gefällt und schließlich aus heißem Alkohol umkrystallisiert, worauf es vollkommen farblose feine Nadeln bildet. Die mit Natrionlauge abgeschiedene Base eirstarrt nach mehrtägigem Stehen in der Kälte, oder wird durch Vakuumdestillation in krystallisierbare Form gebracht (Siedep. gegen 220° bei 40—50 mm). Die schwach violett gefärbten Krystalle werden mit etwas Ligroin gewaschen und dann aus diesem Lösungsmittel umkrystallisiert. Farblose Tafeln, Smp. $34-35^{\circ}$.

Das kaufliche Diphenylhydrazin-Chlorhydrat (Kahlbaum) muß durch Schütteln mit Äther und Natrionlauge, Abdestillieren der mit Natriumsulfat entwässerten Ätherschicht und Destillation des Rückstandes im Vakuum unter 8—10 mm bei $198-199^{\circ}$ (ca. 220° bei 40—50 mm, siehe oben) gereinigt werden. Man läßt das Destillat eirstarren, saugt ab, und wäscht mit etwas Ligroin ¹⁾



Daarstellung ²⁾ 50 g β -Naphthylamin werden mit der gleichen Menge starker Salzsäure sehr fein verrieben, dann mit 400 g Salzsäure (sp. Gew. 1.10) in eine Flasche gespült, gut abgekühlt und langsam unter energischem Schütteln mit der berechneten Menge Natriumnitrit versetzt. Die filtrierte Flüssigkeit wird nun sofort unter lebhaftem Rühren in eine kalte salzsaure Lösung von 250 g krystallisierten Zinnchlorürs eingetragen. Man erwärmt auf dem Wasserbade, bis der Niederschlag größtenteils gelöst und die Flüssigkeit fast farblos geworden ist.

Aus der abgekühlten Lösung scheidet sich das salzsaure Hydrazin nahezu vollständig als schwach gefarbter Krystallbrei ab. Man krystallisiert aus möglichst wenig Wasser um und fällt die freie Base aus der heißen Lösung mittels Lauge oder besser Natriumcarbonat oder Bicarbonat, unter Vermeidung großen Überschusses ³⁾. Aus Wasser erhält man dann das Hydrazin in farblosen glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkte $124-125^{\circ}$. — Das Naphthylhydrazin ebenso wie seine Derivate, ist lichtempfindlich, namentlich in feuchtem Zustande ⁴⁾. An der Luft oxydiert es sich langsam unter Rotfärbung

¹⁾ Tollens und Maurenbrocher, B. 88, 500 (1905)

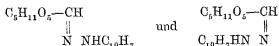
²⁾ E. Fischer, Ann. 232, 242 (1886). — Hanuš, Z. Unters. Nahr. Gen. 3, 351 (1900)

³⁾ Rothenfußer, Arch. 245, 300 (1907)

⁴⁾ Hilger und Rothenfußer, B. 35, 1841, Ann. 4444 (1902)

Bestandteile und das Chlorhydrat und das Oxalat. Verunreinigte Präparate des Chlorhydrates (wie jedes Handelsprodukt) wäscht man auf der Saugpumpe mit Äther.

Die β -Naphthylhydrazone der Zuckereiten¹⁾ 2)) zeichnen sich durch große Kristallisationsfähigkeit und Schwerlöslichkeit aus, doch ist zu bemerken, daß man je nach der Darstellungsweise (verdünnt essigsäure oder schwach alkalisch alkoholische Lösung) verschiedene Produkte erhalten kann. Wahrscheinlich entstehen Stereoisomere nach den Formeln



Im allgemeinen entstehen in schwach saurer Lösung die Naphthylhydrazone der labileren Form (größere Löslichkeit, niedrigerer Schmelzpunkt, leichtere Zersetzlichkeit durch Licht und höhere Temperatur). Es empfiehlt sich daher gewöhnlich, statt vom salzsauren Salze auszugehen, das mit der äquivalenten Menge Natriumacetat versetzt, mit der konzentrierten wässrigen Lösung des Zuckers zur Reaktion gebracht wird (Ekenstein und Lobry de Bruyn), etwa nach dem folgenden für die Darstellung von Galaktose-, Dextrose- und Arabinose- β -Naphthylhydrazon ausgearbeiteten Verfahren vorzugehen¹⁾.

1 g Zucker wird in 1 cem Wasser unter Erwärmung gelöst, und andererseits 1 g freies β -Naphthylhydrazin in 20—40 cem Alkohol von 96 Proz. Beide Lösungen werden warm zusammengegossen, filtriert und bis zur Abscheidung des Hydrazons in verschlossener Flasche unter zeitweisem Umschütteln stehen gelassen. Das Hydrazon wird mit Äther gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert.

Auch für die Darstellung von Kondensationsprodukten mit Aldehyden und Ketonen ist Arbeiten in alkoholischer Lösung von Vorteil.

Beispiel Citralnaphthylhydrazon. 16 g salzsaures Naphthylhydrazin und 13 g trockenes Natriumacetat werden auf dem Wasserbade in 160 g 96proz. Alkohol gelöst. Man filtriert vom ausgeschiedenen Chlornatrium, versetzt mit Soda in geringem Überschuß und saugt die noch heiße Flüssigkeit wieder ab. Dann fügt man 10 g Citral oder entsprechende Mengen einer citralhaltigen Flüssigkeit, z. B. Lemongrasöl hinzu und erwärmt noch kurze Zeit. Beim Abkühlen tritt dann Kristallisation ein. Nach 12 Stunden wird abgesaugt, mit etwas Petroläther nachgewaschen und aus 96proz. Alkohol wiederholt umkristallisiert. Beim Absaugen ist immer darauf zu achten, daß nicht unnütz lange Luft durchgesaugt wird, wodurch Verschmierung eintreten würde. Das Kondensations-

¹⁾ Hilger und Rothenfußel, B 35, 1841, Ann. (1902) — B 35, 4444 (1902).

²⁾ Van Ekenstein und Lobry de Bruyn, Rec. 15, 97, 226 (1896) — B 35, 3082 (1902).

produkt ist weiß, färbt sich aber an der Luft nach und nach gelb bis rot, ebenso am Lichte¹⁾

Zur Analyse der Naphthylhydrazone dient ihre Spaltbarkeit mittels Formaldehyd oder Benzaldehyd

Man erwärmt mit Benzaldehyd und Salzsäure und wagt das gebildete Benzaldehydnaphthylhydrazon

Über Isomerie bei Hydrazonen siehe noch B 24, 35 27 (1891), 26, 9, 18 (1893), 29, 793, Ref 863 (1896), 30, 1240 (1897), 31, 1249 (1898), 34, 2001 (1901) — Am 16, 107 (1894) — C r 135, 630 (1902) — Ferner B 25, 1979 (1892), 28, 64 (1895) [Osazone]

Über Dibromphenylhydrazin, symm Tribromphenylhydrazin, Tetra bromphenylhydrazin, p-Chlor- und p-Jod- sowie m-Diodphenylhydrazin und ihre Derivate siehe A Neufeld²⁾

Über Pikrylhydrazone Puiggotti³⁾

Neuerdings empfiehlt v Braun das Diphenylmethandimethyldihydrazin speziell als Aldehydreagens B 41, 2169 (1908)

Einwirkung auf cyclische, die Gruppierung $-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_2-$ enthaltende Ketone B 41, 2604 (1908)

Als Lösungsmittel für schwer lösliche Hydrazone und Osazone⁴⁾ haben sich neben Eisessig und Ligroin hauptsächlich Pyridin und Toluol, ferner Mischungen von Methyl-(Amyl)-Alkohol mit Chloroform und Benzol, bewahrt

Über Spaltung der Hydrazone und Osazone

Mittels Salzsäure E Fischer, B 22, 3218 (1889)

„ Benzaldehyd Herzfeld, B 28, 442 (1895) —

E Fischer, Ann 288, 144 (1895) — B 35, 2000 (1902) — Siehe S 714

„ Formaldehyd Ruff und Ollendorf, B 32, 3234 (1899), vgl Neuberg, B 33, 2245 (1900)

Gegenseitige Verdrängung⁵⁾ von Hydrazinestern in Hydrazonen und Osazonen Votocek und Vondráček, B 37, 3848, 3854 (1904)

d) Darstellung von Oximen.

Zur Bildung von Oximen wird das Hydroxylamin entweder als

Freie Base, oder als

Chlorhydrat, als

Hydroxylaminomonosulfosaures Kalium oder als

Zinkchloridbhydroxylamin

verwendet

¹⁾ Rothenfußer, Arch 245, 370 (1907)

²⁾ Ann 248 93 (1888)

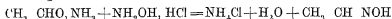
³⁾ Gazz 24, (I), 554 (1894)

⁴⁾ Neuberg, B 32, 3384 (1899) — Hilger und Rothenfußer, B 35, 4444 (1902)

⁵⁾ Siehe auch Pinkus, B 81, 35 (1898) — Neuberg, B 32, 3387 (1899) — Ofner, B 37, 2624, 3362 (1904)

Zur Darstellung von Aldoximen laßt man auf die Aldehyde (1 Mol) eine wässrige Lösung von salzsaurem Hydroxylamin (1 Mol) und Natriumcarbonat ($\frac{1}{2}$ Mol) in der Kälte einwirken.

Manchmal erweist es sich auch als zweckmäßig, von dem betreffenden Aldehydammoniak auszugehen. So stellt man nach Dunstan und Dymond¹⁾ Acetaldoxim dar, indem man die folgende Gleichung



entsprechenden Mengen der Materialien trocken zusammen verreibt. Dabei verflüssigt sich die Masse zum Teile. Man extrahiert das entstandene Oxim mittels Äther, trocknet und fraktioniert. Das Destillat erstarrt in der Kälte zu langen, bei 46,5° schmelzenden Nadeln.

Auch aus der Bisulfitverbindung kann man Oxime, ohne den Aldehyd isolieren zu müssen, gewinnen. Man vermischt eistee mit Hydroxylaminhydrochlorid, löst in Wasser und fügt unter Eiskühlung Kalilauge hinzu.²⁾

Schiff verwendet Anilin als salzauflösendes Medium.³⁾

Bei in Wasser unlöslichen Aldehyden arbeitet man in wässriger alkoholischer oder in methylalkoholischer Lösung.

So kochen Schmitt und Söll die zusammen mit salzsaurem Hydroxylamin in Alkohol gelöste Substanz bei Gegenwart von festem Bariumcarbonat am Rückflußkühler.⁴⁾

Man laßt 12 Stunden, eventuell länger (bis zu 8 Tagen) stehen, schüttelt mit Äther aus, trocknet mit Chlorkalzium und rektifiziert.

Leicht oxydable Aldehyde (Benzaldehyd) oximiert man in einer mit Kohlendioxyd gefüllten Flasche.⁵⁾

Bei Darstellung der Oxime der Zuckerketten, welche in Wasser so leicht löslich sind, daß sie bei Verwendung von salzsaurem Hydroxylamin und Soda oder Ätznatron nicht von den anorganischen Salzen getrennt werden können, wird die Substanz in der berechneten Menge einer alkoholischen Lösung von freiem Hydroxylamin aufgelöst. Nach mehrtägigem Stehen kristallisiert das Aldoxim aus.⁶⁾

Die alkoholische Hydroxylaminlösung bereitet man nach Volhard⁷⁾, indem man die berechneten Mengen salzsauren Hydroxylamins und Kaliumhydroxyds separat mit wenig Wasser anrührt und mit absolutem Alkohol übergießt, vermischt und dann vom ausgeschiedenen Kaliumchlorid abfiltriert. Die so erhaltene Hydroxylaminlösung

¹⁾ *Sci.* **61**, 473 (1892), **65**, 209 (1894).

²⁾ Houben und Doesscher, *B.* **40**, 4379 (1907).

³⁾ *B.* **24**, 2731 (1895).

⁴⁾ *B.* **40**, 2455 (1907).

⁵⁾ Petraczek, *B.* **15**, 2783 (1882).

⁶⁾ Wohl und List, *B.* **30**, 3103 (1897). — Siehe auch Winterstein, *B.* **29**, 1303 (1896). — Schroter, *B.* **31**, 2191 (1898).

⁷⁾ *Ann.* **253**, 206 (1889).

faßt sich stets ein wenig gelb, was sich nach Tiemann vermeiden läßt, wenn man statt mit Kalihydrat mit Natriumalkoholat arbeitet ¹⁾

Da sich das salzsaure Hydroxylamin in Methylalkohol löst, kann man so eine nahezu kochsalzfreie Lösung erhalten, die aber noch durch geringe Mengen von basisch salzsaurem Hydroxylamin verunreinigt ist, was bei der Darstellung empfindlicher Oxime stören kann. Durch Schütteln mit Bleioxyd wird diesem Übelstande abgeholfen (Wohl²⁾)

Durch Abkühlen einer athylalkoholischen 5—10proz Hydroxylaminlösung auf —18° erhält man vollkommen reines, festes Hydroxylamin in Form feiner Nadeln oder Blättchen, die mit Alkohol von —18° gewaschen und über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet werden können (Ehler und Schott⁴⁾)

Mit freiem Hydroxylamin kann man auch in alkoholisch-atherischer Lösung arbeiten

In derartiger Lösung unter Kochen am Rückflußkühler wird nach Beckmann und Pleißner⁵⁾ das Pulegonoxim gewonnen, ebenso das Dioxyacetoxim ⁶⁾

Ketoxime bilden sich gewöhnlich nicht so leicht wie Aldoxime

Man kann zu ihrer Darstellung die Substanz in wässriger oder alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Natriumacetat und Hydroxylaminchlorhydrat 1—2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmen, schließt auch gelegentlich die in Alkohol gelöste Substanz mit salzsaurem Hydroxylamin im Rohre ein und erhitzt 8—10 Stunden auf 160—180° ⁷⁾

Dabei kann man aber statt der Oxime deren Umlagerungsprodukte (Amide) erhalten, ⁷⁾ und es ist daher vorsichtiger, bei Zimmertemperatur stehen zu lassen allerdings kann dann die Beendigung der Umsetzung wochenlang auf sich warten lassen ⁸⁾

In vielen Fällen ist es von wesentlichem Vorteile, das Hydroxylamin in stark alkalischer Lösung auf die betreffende Carbonylverbindung einwirken zu lassen (Auwers⁹⁾)

Besonders empfiehlt es sich, die Verhältnisse so zu wählen, daß auf 1 Molekul der in Alkohol gelösten Substanz $1\frac{1}{2}$ —2 Molekule der salzsauren Base und $4\frac{1}{2}$ —6 Molekule Atzkali zur Anwendung kommen. Die Reaktion pflegt dann bei gewöhnlicher, höchstens Wasserbadtemperatur, in wenigen Stunden beendet zu sein

¹⁾ B 24, 994 (1891) — Siehe auch S 671

²⁾ B 33, 3105 (1900)

³⁾ Ch Ztg 31, 742 (1907)

⁴⁾ Ann 262, 6 (1891)

⁵⁾ Piloty und Ruffi, B 30, 1663 (1897) — Siehe auch Haars, Arch 249, 172 (1905)

⁶⁾ Homolka, B 19, 1084 (1886) — Schunck und Marchlewski, B 27, 3464 (1894)

⁷⁾ B 24, 2386, 2388, 4051 (1891), 26, 1261 (1893)

⁸⁾ Harries und Osa, B 36, 2990 (1903)

⁹⁾ B 22, 609 (1889)

Statt durch Soda oder Atzkali kann man die Neutralisation der Salzsäure auch durch andere Basen bewirken, so mischte Schiff¹⁾ äquivalente Mengen von Acetessigester und Anilin mit einer konzentrierten wässrigen Lösung der berechneten Menge von Hydroxylaminchlorhydrat. Nach Beendigung der Reaktion wird das entstandene Oxim mit Äther vom Anilinchlorhydrat getrennt.

Unanwendbar ist die Methode von Auwers bei der Darstellung von Dioximen, welche unter dem Einflusse von Alkali leicht in ihre Anhydride übergehen, oder wenn die Ketone, von denen man ausgeht, von Alkali angegriffen werden.

In solchen Fällen kann saure Oximierung²⁾ am Platze sein.

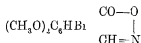
Chinon z. B. wird von alkalischer Hydroxylaminlösung lediglich zu Hydrochinon reduziert, gibt aber in wässriger Lösung mit Hydroxylaminchlorhydrat und Salzsäure ein Dioxim (Nietzki und Kehlmann³⁾).

Phenylglyoxylsäure hingegen ist sowohl in alkalischer, als auch neutraler und saurer Lösung der Oximierung zugänglich.

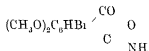
Zur Darstellung von Ketoximsäuren setzt Bambeiger⁴⁾ zu neutralen Alkalisalzen der Ketonen saures Hydroxylamin, die Ausscheidung der freien Ketoximsäure beginnt meist nach wenigen Augenblicken namentlich beim Erwärmen. Ist die betreffende Ketonensäure in Wasser unlöslich, so fügt man noch ein weiteres Molekül Lauge hinzu, um das lösliche Alkalisalz zu erhalten (Mylius⁵⁾).

Garbelli⁶⁾ empfiehlt dagegen (unter Vermeidung eines Überschusses von salzsaurem Hydroxylamin, wegen eventueller Nitrilbildung) statt der freien Säuren deren Methylester zu oximieren.

Aldoximsäuren (resp. deren Anhydride) können sehr labil sein, so geht das Bromopropionoximsäureanhydrid



schon durch Kochen mit Alkohol und salzsaurem Hydroxylamin in Bromhemipinimid



über⁷⁾

¹⁾ B. 28, 2731 (1885).

²⁾ Siehe auch Harries, Ann. 330, 191 (1903) — Harries und Majima, B. 41, 2521 (1908).

³⁾ B. 20, 611 (1897) — Schunck und Marchlewski, B. 27, 3404 (1904).

⁴⁾ B. 19, 1430 (1886).

⁵⁾ Mylius, B. 19, 2007 (1886).

⁶⁾ Gazz. 21, 2, 173 (1891).

⁷⁾ Tust, B. 25, 1908 (1892).

Ebenso verhält sich die Opiansäure¹⁾ und ähnlich die Phthalaldehydsäure²⁾

Nach Lapworth³⁾ beschleunigt sowohl Alkali, als auch Säurezusatz die Oximbildung, da dieselbe aber ein reversibler Prozeß ist, wird die Wahl der geeigneten Form des Verfahrens von der resp. Stabilität des Oxims abhängen

Bei der sauren Oximierung erhält man übrigens oft an Stelle der pimar entstandenen Oxime die Nitrile oder Imide

Einwirkung von Hydroxylamin auf Safranone liefert nicht Oxime, sondern Aminosafuranone,⁴⁾ falls nicht die Reaktion überhaupt steilsch behindert ist⁵⁾

Manchmal (Phenanthrenchimon) ist die Verwendung vollig salzmiakfreien Hydroxylaminchlorhydrates notwendig, zur Vermeidung von Chinonimbildung⁶⁾

Beim Stehen in geschlossenen Gefäßen erleiden die Oxime oftmals Selbstzersetzung⁷⁾

Reinigung und Krystallisation eines Oxims über das Natriumsalz Eppelsheim, B 36, 3589 (1903) — Durch das Benzoat Braun, B 40, 3947 (1907) — Mittels Essigester Diels und Abderhalden, B 37, 3101 (1904)

Zeiselische Oxime krystallisiert man bei Gegenwart von überschüssigem Hydroxylaminchlorhydrat aus verdünnter Salzsäure um⁸⁾

Mittels hydroxylaminsulfosäuren Kaliums, des „Reduziersalzes“ der Badischen Anilin und Sodafabrik, hat Kostanecki⁹⁾ Oximierung in wässrig-alkalischer Lösung durchgeführt

Dieses Salz spaltet nämlich bei Gegenwart von überschüssigem Alkali freies Hydroxylamin ab, das gleichsam im status nascens zur Einwirkung gelangt¹⁰⁾ Es besitzt übrigens den Vorteil großer Wohlfeilheit

Von Crismer¹¹⁾ wird das Zinkchloridbisdihydroxylamin ($\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{NH}_2\text{OH}$), namentlich auch zur Darstellung von Ketoximen empfohlen, da es, wasserfreies Zinkchlorid und Hydroxylamin enthaltend, die Wasserabspaltung erleichtert

Zur Darstellung dieses Körpers¹²⁾ wird in eine kochende alko-

¹⁾ Liebermann, B 19, 2275 (1886)

²⁾ Racine, Ann 230, 85 (1887)

³⁾ Soc 91, 1138 (1907) — Acree und Johnson, Am 88, 258 (1907) — Barrett und Lapworth, Soc 93, 85 (1908) — Acree, Am 89, 300 (1908)

⁴⁾ Fischer u. Hepp, B 38, 3435 (1905) — Kehrman u. Gottran, B 38, 2574 (1905) — Kehrman und Prager, B 40, 1234 (1907)

⁵⁾ B 40, 3406 (1907)

⁶⁾ Schmitt und Söll, B 40, 2155 (1907)

⁷⁾ Holleman, Rec 18, 429 (1895) — Konowalow und Muller, Russ 37, 1125 (1904)

⁸⁾ Fecht, B 40, 3899 (1907) — Siehe aber S 635

⁹⁾ B 22, 1344 (1889)

¹⁰⁾ Raschig, Ann 241, 187 (1887)

¹¹⁾ Bull (3), 8, 114 (1890)

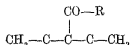
¹²⁾ B 28, R 223 (1890)

hohsche Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat (10 Teile) Zinkoxyd (5 Teile) eingebracht, und die Lösung unter Anwendung eines Rückflußkühlers einige Minuten im Kochen erhalten

Beim Erkalten scheidet sich das Doppelsalz als kristallinisches Pulver aus. Es ist wenig löslich in reinem Wasser und Alkohol, leicht in Flüssigkeiten, welche salzsaures Hydroxylamin enthalten.

Nach Kehrman¹⁾, sowie Heitzig und Zeisel²⁾ wird unter Umständen durch mehrfache Substitution der Orthowasserstoffe durch Halogen oder Alkyl die Eisetzbarkeit des Carbonylwasserstoffs durch den Hydroxylaminrest aufgehoben oder erschwert, und zwar nicht bloß bei o- und p-Chinonen,³⁾ sondern auch bei m-Diketonen.

Aromatische Ketone der Form



in welchen R ein Alkoholradikal oder Phenyl bedeutet, sind nach V. Meyer⁴⁾ und Petrienko-Kritschenko und Rosenzweig⁵⁾ der Oximierung nicht zugänglich, und wo dennoch eine Reaktion erzwungen wird, erhält man an Stelle der Oxime die Produkte der Beckmannschen Umlagerung.⁶⁾

Über einen anderen merkwürdigen Fall steinischer Behinderung der Oximbildung siehe Bornstein, B 34, 4349 (1901) — Siehe ferner Rattner, B 21, 1317 (1888) — Goldschmiedt u. Knopfer, M 20, 751 (1899) — Mayerhofer, M 28, 597 (1907).

Gibt es sonach Carbonylgruppen, welche durch Oximierung nicht nachweisbar sind, so kann andererseits gelegentlich Carboxylcarbonyl von Säuren,⁷⁾ Säureamiden⁸⁾ oder Estern⁹⁾ infolge Bildung von Hydroxamsäuren zu Irtumern Anlaß geben. Ebenso kann unter Umständen Oxyd- und Lactonsauerstoff reagieren.

Oxime aus Thioverbindungen

Manche Ketone, welche nicht direkt mit Hydroxylamin in Reaktion zu bringen sind, liefern Oxime, wenn man sie vorher in ihre Thioverbindungen verwandelt.

¹⁾ B 21, 3315 (1888)

²⁾ B 21, 3494 (1888)

³⁾ Vgl. dagegen Kostanecki, B 22, 1344 (1899)

⁴⁾ Feit u. Davies, B 24, 3546 (1901) — Dittrich und V. Meyer, Ann 264, 166 (1891) — Claus, J pr (2), 45, 383 (1892) — Biginelli, Gazz 24, 1, 437 (1894) — Baum, B 28, 3209 (1895) — Meyer, B 29, 830, 836, 2504 (1896) — Harries und Hubner, Ann 296, 301 (1897)

⁵⁾ Petrienko-Kritschenko und Rosenzweig, B 32, 1744 (1899)

⁶⁾ Smith, B 24, 4058 (1891) — Auwers und Meyenburg, B 24, 2370 (1891) — Davies und Feith, B 24, 2388 (1891) — Thorp, B 26, 1201 (1893)

⁷⁾ Nef, Ann 258, 282 (1890)

⁸⁾ C Hoffmann, B 22, 2854 (1889)

⁹⁾ Jeanrenaud, B 22, 1273 (1889) — Tinglo, Am 24, 52 (1900)

So gelangte Tiemann¹⁾ mit Hilfe des ThioCumains zum Cumaroxim, während Cumain selbst von Hydroxylamin nicht angegriffen wird

Während Rosindon auf die Base nicht einwirkt, kann man nach dieser Methode²⁾ leicht zum Rosindonoxim gelangen

Graebe und Rodei³⁾ erhielten ebenfalls das Oxim (und das Phenylhydrazon) des Xanthions im Umwege über das Xanthion

Dagegen läßt dieses Verfahren bei den N-Alkylpyridonen⁴⁾ im Stiche

Ketonreaktionen des γ -Lutidons J pr (2), 64, 496 (1902)

Doppelverbindungen der Oxime

Viele Ketoxime besitzen die Fähigkeit, sich mit den verschiedenartigsten organischen und anorganischen Verbindungen zu vereinigen. Oft lassen sich für die Zusammensetzung derartigen Doppelverbindungen gar keine rationellen Formeln finden, so daß man annehmen muß, daß je nach Temperatur und Konzentration verschiedene Körper (nach Art der Hydrate) entstehen, die dann in Mischung vorliegen

Als solche Substanzen, die Verbindungen mit Ketoximen eingehen, sind zu erwähnen Wasser (Wallach⁵⁾, Goldschmidt⁶⁾, Blausäure (Miller⁷⁾, Phenylisocyanat (Goldschmidt⁸⁾, Jodnatrium (Goldschmidt⁹⁾, Alkohol, Benzol (V Meyer, Auwers¹⁰⁾, Petrenko-Kritschenko und Rosenzweig¹¹⁾¹²⁾¹³⁾, Glycerin¹¹⁾¹²⁾, Äthylenglykol¹¹⁾¹²⁾, Tetrachlorkohlenstoff¹¹⁾, Chinolin¹¹⁾ Malonsäureester¹⁾, Acetessigester¹²⁾, Äthyläther¹¹⁾, Amylalkohol¹¹⁾, Valeriansäure¹¹⁾, Äthylbromid¹¹⁾, Nitrobenzol¹¹⁾, Essigsäure¹¹⁾¹²⁾, Anilin¹¹⁾, Pyridin¹¹⁾¹²⁾, Aceton¹¹⁾¹²⁾, Methylalkohol¹¹⁾, Chloroform¹¹⁾

Namentlich die Oxime der Tetrahydropyryonverbindungen zeigen diese Eigentümlichkeit

Die Doppelverbindungen der Oxime mit hoch siedenden organischen Lösungsmitteln schmelzen niedriger als die entsprechenden Oxime, die anderen zeigen den Schmelzpunkt der reinen Oxime¹²⁾

¹⁾ B 19, 1662 (1886)

²⁾ Dilthey, Diss., Erlangen 1900

³⁾ B 22, 1688 (1899)

⁴⁾ Gutbier, B 33, 3358 (1900)

⁵⁾ Ann 279, 386 (1894)

⁶⁾ B 23, 2748 (1890), 24, 2808, 2814 (1891), 25, 2573 (1892)

⁷⁾ B 20, 1545 (1893)

⁸⁾ B 22, 3101 (1889), 23, 2163 (1890)

⁹⁾ B 23, 2748 (1890), 24, 2808, 2814 (1891), 25, 2573 (1892)

¹⁰⁾ B 22, 340, 710 (1889)

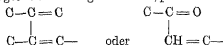
¹¹⁾ Petrenko-Kritschenko, B 33, 744 (1900)

¹²⁾ Petrenko-Kritschenko und Kasanovsk, B 33, 854 (1900)

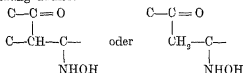
¹³⁾ Petrenko-Kritschenko und Rosenzweig, B 32, 1744 (1899)

Verhalten ungesättigter Carbonylverbindungen gegen Hydroxylamin

$\alpha\beta$ -Ungesättigte Verbindungen vom Typus



reagieren mit Hydroxylamin derart, daß sich die Base zunächst an die doppelte Bindung addiert



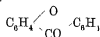
und erst überschüssiges Hydroxylamin greift auch die Carbonylgruppe unter Bildung der sogenannten Oxaminoxime an ¹⁾ ²⁾. Die primär gebildeten Additionsprodukte geben dann weiter noch oft unter Ringschluß cyclische Anhydride (Isoxazole ¹⁾).

Terpenketone, welche eine $\alpha\beta$ -Doppelbindung in der Seitenkette enthalten, lagern nur 1 Mol Hydroxylamin an, unter Bildung von Oxaminoketonen

Bei der Oxydation einer wässrigen Lösung von Oxaminoketonen und Oxaminoximen durch Kochen mit gelbem Quecksilberoxyd, liefern jene Substanzen, bei denen sich die Hydroxylamingruppe an ein sekundäres Kohlenstoffatom angelagert hat, farblose Dioxime, während diejenigen, bei welchen Anlagerung an ein tertiäres Kohlenstoffatom eingetreten war, eine dunkelblaue Lösung liefern (Bildung eines wahren Nitrosokörpers) ³⁾.

Verhalten der Xanthon- und Flavonderivate gegen Hydroxylamin

Weder das Xanthon



¹⁾ J. Bishop Tingle, Am 19, 408 (1897)

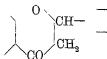
²⁾ Wallach, Ann 277, 125 (1893) — Tiemann, B 30, 251 (1897) — Harries u. Lehmann, B 30, 231, 2726 (1897) — Minunni, Gazz 27, (II), 263 (1897) — Harries und Gley, B 31, 1808 (1898) — Harries und Jablonski, B 31 1371 (1898) — Harries und Roder, B 31, 1809 (1898) — Biedt und Rubel, Ann 299, 100 (1898) — Knoevenagel und Goldsmith, B 31 2465 (1898) — Harries, B 31, 2896 (1898) — Harries, B 32, 1315 (1899) — Knoevenagel, Ann 303, 224 (1899) — Harries und Matfius, B 32, 1940, 1345 (1899) — Tiemann und Tigges, B 33, 2960 (1900) — Harries, Ann 330, 191 (1903) — B 37, 1341, 3102 (1904) — Semmler, B 37, 950 (1904) — Minunni u. Ciusa, Gazz 34, II, 373 (1905) — Atti Lincei (5) 14, II, 420 (1905), (5) 15 II 455 (1906) — Harries und Majima, B 41, 2531 (1908) — Ciusa u. Terni, Atti Lincei (5) 17, I, 724 (1908)

³⁾ Harries, Ann 330, 207 (1903)

noch das Euxanthon reagieren mit Hydroxylamin (und Phenylhydrazin)¹⁾ und ebenso verhalten sich die Flavonderivate²⁾



Während es nun Glaebe gelungen ist, das Xanthon im Umwege über das Xanthon zu oximieren,³⁾ konnte Kostaneck⁴⁾ zeigen, daß diese merkwürdige Passivität des γ -Pyrone rings aufgehoben wird, sobald der Pyroning in einen Dihydro γ -Pyrone ring übergeht, wie ihn die von Kostaneck¹, Levi und Tambor⁴⁾ und von Kostaneck¹ und Oderfeld⁵⁾ dargestellten Flavanone



enthalten. Schon beim Kochen der alkoholischen Lösung der Flavanone mit salzsaurem Hydroxylamin geht die Oximbildung langsam vonstatten, setzt man noch die molekulare Menge Natriumcarbonat hinzu, so werden bereits nach kurzem Erhitzen die Flavanone quantitativ in ihre Oxime übergeführt, kocht man diese Oxime in alkoholischer Lösung mit konzentrierter Salzsäure, so regenerieren sie die Flavanone⁶⁾

Auch Xanthioldiol reagiert leicht mit Hydroxylamin und Semicarbazid⁷⁾

e) Darstellung von Semicarbazonen.⁸⁾

Die Darstellung der gut krystallisierenden Semicarbazidderivate leistet namentlich in der Terpenreihe gute Dienste, in welcher Gruppe die Phenylhydrazone meist schlecht krystallisieren und leicht zersetzlich sind und auch die Oxime oft nicht in festem Zustande erhalten werden können

¹⁾ V. Meyer und Spiegler, B 17, 808 (1884) — Fosse, C r 143, 749 (1906)

²⁾ Kostaneck¹, B 33, 1483 (1900)

³⁾ Siehe S 641

⁴⁾ B 32, 330 (1899)

⁵⁾ B 32, 1928 (1899)

⁶⁾ Heitzig und Pollak, B 36, 232 (1903)

⁷⁾ Fosse, Bull (8), 35, 1005 (1906)

⁸⁾ Baeyer und Thiele, B 27, 1918 (1894)

Darstellung der Semicarbazidsalze ¹⁾1 Semicarbazid-Chlorhydrat $\text{NH}_2 \text{CO NH NH}_2 \text{HCl}$

a) Aus Hydrazinsulfat

Zu einer 50—60° warmen Lösung von 130 g Hydrazinsulfat, und 54 g wasserfreiem Natriumcarbonat in 500 ccm Wasser wird eine Lösung von 86 g Kaliumcyanat in 500 ccm Wasser gegeben. Am nächsten Tage werden die abgeschiedenen wenigen Gramme Hydrazoncarbonamid abfiltriert, das Filtrat mit 120 g Aceton versetzt und bis zum nächsten Tage unter öfterem Schütteln stehen gelassen. Die abgeschiedene Salzmasse wird abgesaugt, das Filtrat auf einem Wasserbade unter Umrühren zur Trockene gedampft und die gesamte Salzmasse im Soxhletischen oder sonst einem automatischen Extraktionsapparate mit Alkohol, in dem sich Acetonsemicarbazon leichter löst als in Aceton, völlig ausgezogen, dem Alkohol werden einige Kubikzentimeter Aceton beigemischt. Das Acetonsemicarbazon krystallisiert im Siedekolben des Extraktionsapparates aus, wird abfiltriert und schmilzt nach dem Auswaschen mit etwas Alkohol und Äther bei 186—187°, der Rest krystallisiert aus der eingedampften alkoholischen Mutterlauge auf Zusatz von etwas Äther aus. Die Ausbeute beträgt 80 Proz der berechneten.

Die Überführung des Acetonsemicarbazons in das chlorwasserstoffsäure Semicarbazid gelingt quantitativ nach folgender Vorschrift:

Je 115 g Acetonsemicarbazon werden mit 10 g konzentrierter Chlorwasserstoffsäure schwach erwärmt, bis eben Lösung eingetreten ist. Beim Erkalten erstarrt die Lösung zu einem dicken Brei farbloser, gut ausgebildeter Nadelchen. Diese werden abgesaugt und mit einer Spur Alkohol und mit Äther gewaschen. Smp 173° unter Zers.

Aus der Mutterlauge krystallisiert der Rest nach Zusatz des doppelten Volums Alkohol beim Versetzen mit Äther.

b) Aus Nitroharbstoff (Thiele und Heuser²⁾)

225 g rohen Nitroharbstoffs werden mit 1700 ccm konzentrierter Salzsäure und etwas Eis angerührt. Man trägt das Gemisch in kleinen Portionen (namentlich anfangs) unter gutem Rühren in einen Brei von Eis mit überschüssigem Zinkstaub ein, indem man darauf achtet, daß die Temperatur stets auf ca. 0° gehalten wird.

Die Reduktion wird zweckmäßig in einem emaillierten Blechtopfe vorgenommen, der durch eine Kältemischung gekühlt wird.

Wenn aller Nitroharbstoff eingetragen ist, laßt man noch kurze Zeit stehen, saugt ab, sättigt das Filtrat mit Kochsalz und 200 g essigsäurem Natrium und gibt schließlich 100 g Aceton zu. Nach mehrestündigem Stehen in Eis oder besser Kältemischung scheidet sich Acetonsemicarbazon Chlorzink als krystallinischer Niederschlag

¹⁾ Thiele und Stange, B 27, 32 (1804) — Ann 283, 19 (1894) — Biltz und Lind, Ann 339 250 Ann (1905)

²⁾ Ann 288, 312 (1805)

ab, der mit Kochsalzlosung, dann mit wenig Wasser gewaschen und Ausbeute 40—55 Proz

Je 200 g Zinkverbindung werden mit 350 ccm konzentrierter Ammoniaklosung digeriert und nach einigem Stehen das Zink abfiltriert

Der Rückstand ist Acetonsemicarbazon, das nach der oben gegebenen Vorschrift auf Semicarbazidsalze zu verarbeiten ist

Das kaufliche Semicarbazid enthält häufig salzsaures Hydrazin,¹⁾ das zur Bildung flüssiger Hydrazone Veranlassung gibt, die das Hauptprodukt verunreinigen und am Krystallisieren hindern Manche Ketone setzen sich übrigens auch mit reinem Semicarbazid-Chlorhydrat wenig glatt um, oder geben chlorhaltige Reaktionsprodukte

In solchen Fällen verwendet man das Sulfat, oder noch zweckmäßiger freies Semicarbazid resp dessen Acetat

2 Darstellung des schwefelsauren Semicarbazids

(Tiemann und Krüger)²⁾

Das nach Thiele dargestellte Filtrat vom Hydrazodicarbonamid wird vorsichtig alkalisch gemacht, mit Aceton geschüttelt, das auskrystallisierende Acetonsemicarbazon in alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Schwefelsäure versetzt und das dabei ausfallende schwefelsaure Semicarbazid mit Alkohol gewaschen

Darstellung von freiem Semicarbazid

a) Nach Curtius und Heidenreich³⁾

Zur Darstellung des Semicarbazids erhitzt man molekulare Mengen von Harnstoff und Hydrazinhydrat während 20 Stunden im Rohre auf 100°. Die Rohren zeigen beim Öffnen sehr geringen Druck und enthalten eine Krystallmasse, welche dem Harnstoff sehr ähnlich sieht, man spült ihren Inhalt mit Wasser in eine Porzellanschale und verdampft die Flüssigkeit auf dem Wasserbade Den zahflüssigen Rückstand bringt man in einen Exsiccator über Schwefelsäure, wo derselbe bald zu einer weißen Krystallmasse erstarrt, diese wird zur Entfernung des noch anhaftenden Hydrazinhydrates auf einen Teller gebracht und, nachdem sie vollkommen trocken geworden ist, aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, hierbei bleiben kleine Mengen Hydrazodicarbonamid ungelöst Aus der alkoholischen Lösung krystallisiert das Semicarbazid in farblosen sechsseitigen Prismen, welche bei 96° schmelzen

b) Nach Alexander und Wilhelm Herzfeld⁴⁾

Zur Darstellung des freien Semicarbazids wird gebrannter Marmor zu einem dicken Kalkbrei geloscht und in geringen Mengen mit der

¹⁾ Über einen Fall, wo Semicarbazid ausschließlich wie Hydrazin (unter Hydratbildung) einwirkte, siehe Liebermann und Lindenbaum, B 40, 3575 (1907)

²⁾ B 28, 1754 (1895)

³⁾ B 27, 55 (1894) — J pr (2), 52, 465 (1895)

⁴⁾ Z Ver Rubenz-Ind 1895, 853

berechneten Menge Semicarbazidsulfat in einer Reibschale so vermischt, daß das letztere anfangs immer im Überschuß zugegen ist, die Paste in einem Kolben längere Zeit mit starkem Alkohol geschüttelt, dann vom Gips abfiltriert und der Alkohol abgedampft

c) Nach Brauer¹⁾

Semicarbazidchlorhydrat wird in möglichst wenig Wasser gelöst, mit der berechneten Menge Natrium in absolut alkoholischer Lösung versetzt, und nach dem Eiskalten vom Kochsalz filtriert

d) Nach Thiele und Stange

verwendet man zum Abstumpfen der Säure Magnesiumcarbonat²⁾

e) Nach Bouveault und Locquin³⁾

In einem Kolben werden 130 g (1 Mol) Hydrazinsulfat in 500 g siedendem Wasser aufgelöst, auf das kochende Wasserbad gebracht, und in kleinen Portionen 69 g ($\frac{1}{2}$ Mol) trockenes, reines pulverisiertes Kaliumcarbonat eingetragen. Es entweicht Kohlendioxyd, und das Hydrazinsulfat geht in Lösung. Man läßt eiskalten, und fügt hierauf 81 g (1 Mol) Kaliumcyanat in mehreren Portionen, unter Vermeidung von Temperatursteigerungen, zu, und läßt nunmehr 12 bis 15 Stunden stehen. Dann und durch Zusatz von ca. 300 ccm Alkohol fast die Gesamtmenge des entstandenen Kaliumsulfates gefällt, abgesaugt, der Kristallkuchen mit etwas 80 Proz. Alkohol gewaschen, und die vereinigten Filtrate auf dem Wasserbade im Vakuum zur Trockne gedampft. Man kocht nunmehr mit absolutem Alkohol aus, am besten in einem Soxhlet'schen Extraktionsapparate. Beim Eiskalten scheidet sich das Semicarbazid vollkommen rein ab, die Mutterlauge, eingedampft und noch einmal mit absolutem Alkohol behandelt, liefert weitere Mengen davon. Gesamtausbeute ca. 80 Proz. Es empfiehlt sich, möglichst rasch zu arbeiten.

Vor Feuchtigkeit sorgfältig bewahrt, hält sich das Semicarbazid sehr lange unverändert, am besten wird es in kleinen Gefäßen eingeschmolzen aufgehoben.

Darstellung der Semicarbazone⁴⁾

Das salzsaure Semicarbazid wird in wenig Wasser gelöst, mit einer entsprechenden Menge von alkoholischem Kaliumacetat und dem betreffenden Aldehyd oder Keton versetzt und dann acetonfreier Alkohol und Wasser bis zur völligen Lösung hinzugesetzt⁵⁾.

¹⁾ B 31, 2190 (1898)

²⁾ Ann 288, 37 (1894)

³⁾ Bull. (3) 83, 162 (1905)

⁴⁾ Siehe ferner Maichlewski, B 29, 1034 (1896) — Brombeiger, B 30, 132 (1897) — Biltz, Ann 339, 243 (1905) — Michael, B 39, 2146 (1906) — Michael und Hartmann, B 40, 144 (1907)

⁵⁾ Beim langen Stehenlassen von Semicarbazid Chlorhydrat und Kaliumacetat in wässrig-alkoholischer Lösung scheidet sich auch das bei 165° schmelzende Acetylsemicarbazid ab. Siehe Ruppe und Hinterlach, B 40, 4770 (1907)

Die Dauer der Reaktion ist sehr verschieden und schwankt, wie beim Hydroxylamin, zwischen einigen Minuten und 4—5 Tagen (Baeyer), ja bis zu mehreren Wochen ¹⁾

Zelinski ²⁾ empfiehlt (zur Untersuchung cyclischer Ketone) eine Lösung von 1 Teil Semicarbazidchlorhydrat und 1 Teil Kaliumacetat in 3 Teilen Wasser. Dieses Reagens wird in etwas überwiegendem Quantum zu der entsprechenden Menge des Ketons gebracht. Beim Schütteln beginnt alsbald in der Kälte Abscheidung der in Wasser schwer löslichen Semicarbazone, ev. leitet man die Abscheidung durch Zufügen einiger Tropfen acetonfreien Methylalkohols ein. — Die erhaltenen Verbindungen werden meist aus Methylalkohol umkristallisiert.

d-Campheisemicarbazon wird erhalten, ³⁾ indem man 12 g Semicarbazidchlorhydrat und 15 g Natriumacetat in 20 ccm Wasser löst und damit die Auflösung von 15 g d-Campheer in 20 ccm Eisessig vermischt. Eine eintretende Trübung wird durch gelindes Erwärmen oder Zusatz von einigen Tropfen Eisessig beseitigt. Das gebildete Semicarbazon wird mit Wasser gefällt.

Aldehyde ⁴⁾ können auch direkt in Eisessiglösung mit Semicarbazid-Chlorhydrat zur Reaktion gebracht werden, Chitone werden mit in wenig Wasser gelöstem Chlorhydrat erwärmt ⁵⁾

Bei Cyclohexanonon und denen Estern tritt Semicarbazonbildung leicht ein, wenn ein Alkyl oder Carboxäthyl am Ring sitzt, oder beide Gruppen am selben C-Atom, oder an den beiden dem Carbonyl benachbarten Kohlenstoffatomen. Die Reaktion ist erschwert, wenn ein Alkyl und zwei Carboxäthyle neben dem Carbonyl sich befinden, und bleibt ganz aus, wenn sich Methyl und Isopropyl in Orthostellung zur CO-Gruppe befinden, einerlei, ob sich noch ein Carboxäthyl an demselben C-Atome befindet oder nicht ⁶⁾

Iononsemicarbazon kann nur mittels schwefelsauren Semicarbazids erhalten werden.)

Man trägt zu seiner Darstellung gepulvertes Semicarbazidsulfat in Eisessig ein, welcher die äquivalente Menge Natriumacetat gelöst enthält.

Man läßt das Gemisch 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen, damit schwefelsaures Semicarbazid und Natriumacetat sich völlig zu Natriumsulfat und essigsäurem Semicarbazid umsetzen, fugt sodann die iononhaltige Flüssigkeit hinzu und läßt 3 Tage stehen.

Das mit viel Wasser versetzte Reaktionsgemisch wird dann ausgeathert und die Ätherschicht durch Schütteln mit Sodaaflösung von Essigsäure befreit.

¹⁾ Semmler und Hoffmann, B 40, 3525 (1907)

²⁾ B 30, 1541 (1897)

³⁾ Tiemann, B 28, 2192 (1895)

⁴⁾ Biltz und Stepi, B 37, 4025, 4028 (1904)

⁵⁾ Thiele, Ann 302, 329 (1898)

⁶⁾ Kotz und Michels, Ann 350, 204 (1906)

⁷⁾ Tiemann und Krüger, B 28, 1754 (1895)

Den Atherrückstand behandelt man mit Lignin, um vorhandene Verunreinigungen zu entfernen, und krystallisiert das so gereinigte Iononsemicarbazon aus Benzol unter Zusatz von Lignin um

In manchen Fällen ist auch Erwärmen auf dem Wasserbade nötig, so namentlich bei den Zuckerarten¹⁾ und Chinonen²⁾. In diesen Fällen wird dann auch meist eine alkoholische Lösung von freiem Semicarbazid benutzt. Mit freiem Semicarbazid ohne Lösungsmittel haben übrigens auch Curtius und Heidenreich³⁾ und A und W Herzfeld⁴⁾ gearbeitet.

Man kann auch ohne den Aldehydisolieren zu müssen, Bisulfitverbindungen durch Erhitzen mit Wasser und salzsaurem Semicarbazid in Carbazone verwandeln⁵⁾.

Semicarbaziddinatriumphosphat benutzt Michael⁶⁾

Zur Darstellung von Semicarbazonen nach Bouveault und Locquin mischt man entweder die essigsäuren⁷⁾ Lösungen von Semicarbazid und Aldehyd (Keton), oder man löst das Reagens in möglichst wenig Wasser, säuert mit ein wenig Essigsäure an, und versetzt mit einer alkoholischen Lösung oder Suspension des zu kondensierenden Körpers. Die fast immer unter Selbstwärmerung eintretende Reaktion wird durch kurzes Erhitzen auf dem Wasserbade beendet.

Fällt das entstandene Semicarbazon nicht nach dem Erkalten oder auf Wasserzusatz aus, was in der Regel der Fall ist, so dampft man im Vakuum zur Trockne, und extrahiert mit einem geeigneten Lösungsmittel.

Die Semicarbazone der Zuckerarten⁸⁾ pflegen Kristallwasser zu enthalten und unscharf zu schmelzen. Ketosen scheinen überhaupt nicht zu reagieren⁹⁾.

Leicht zersetzbliche Semicarbazone krystallisiert Fecht¹⁰⁾ bei Gegenwart von überschüssigem Semicarbazid aus verdünnter Salzsäure um.

Sterische Behinderung der Semicarbazonbildung. Bouveault und Locquin, Bull. (3), 35, 655 (1906) — Kotz, Ann. 350, 208 (1906) — Michels, Diss., Göttingen 1906, S. 22 — Siehe auch Mannich, B. 40, 158 (1907) — Auwers und Hessenland, B. 41, 1792 (1908).

Über Charakterisierung von Alkoholen und Säuren durch Über-

¹⁾ W. Herzfeld, Z. Ver. Rubenz-Ind. 1897, 604 — Brauer, B. 31, 2199 (1898) — Glucuronsäure. Griess, B. 33, 2997 (1900).

²⁾ Thiele und Barlow, Ann. 302, 329 (1898).

³⁾ J. pr. (2) 52, 465 (1895).

⁴⁾ A. u. W. Herzfeld, Z. Ver. Rubenz-Ind. 1895, 853.

⁵⁾ Houben und Doesscher, B. 40, 4579 (1907).

⁶⁾ B. 39, 2146 (1906) — Siehe S. 650.

⁷⁾ Festgebundene Kristall-Essigsäure. Biltz u. Stepi, B. 37, 4025 (1904).

⁸⁾ Maquenne und Godwin, Bull. (3), 31, 1075 (1904).

⁹⁾ Kahl, Z. Ver. Rubenz-Ind. 1904, 1091.

¹⁰⁾ B. 40, 3899 (1907).

führung in die Semicarbazone ihrer Bienenstrauchensäureester siehe Bouveault, C r **138**, 984 (1904) — Von Sauren durch Überführen in die Semicarbazone ihrer Ester mit Oxyacetone $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{OH}$ Locquin, C r **138**, 1274 (1904), siehe Seite 594

Semicarbazone aus Oximen durch Verdrängung des Hydroxylamminrestes Biltz, B **41**, 1884 (1908)

Beim Kochen mit Anilin gehen die Semicarbazone in Phenylcarbaminsäurehydrazide über. Man wird durch diese Reaktion oft schlechter kristallisierende Semicarbazone in die schwerer löslichen und leichter kristallisierenden Phenylsemicarbazone verwandeln können ¹⁾

Phenylsemicarbazid selbst haben Braun und Steindorff²⁾ verwendet

Spalten kann man die Semicarbazone mittels Benzaldehyd (Herzfeld), verdünnter Schwefelsäure³⁾, Phthalsäureanhydrid⁴⁾ oder wässriger konzentrierter Oxalsäurelösung⁵⁾

Bei der Spaltung mit Phthalsäureanhydrid können gelegentlich Zersetzungen eintreten,⁶⁾ durch Schwefelsäure können Umlagerungen erfolgen ⁷⁾

Semicarbazid und ungesättigte Ketone Harries und Kaiser, B **32**, 1338 (1899) — Harries, Ann **330**, 208 (1903) — Rupe und Lotz, B **36**, 2802 (1903) — Rupe und Schlochoff, B **36**, 4377 (1903) — Rupe und Hinterlach, B **40**, 4764 (1907) — Ch Ztg **32**, 892 (1908)

Hinterlach⁸⁾ stellt folgende Regeln auf

1 Semicarbazid wirkt bei aliphatischen ungesättigten α -, β -Ketonen mit 2 Molekulan unter Wasserabspaltung ein. Es bilden sich Semicarbazid-Semicarbazone

2 Semicarbazid bildet gleichfalls Semicarbazid-Semicarbazone bei aliphatischen Estern, die eine Ketogruppe in α -, β -Stellung zu einer Doppelbindung haben

3 Semicarbazid wirkt auf aliphatische ungesättigte α -, β -Ester unter Verseifung des Esters und Anlagerung von je 1 Molekül Semicarbazid an die Doppelbindung und an das Carbonyl

¹⁾ Borsche, B **34**, 4299 (1901) — Borsche und Merkwitz, B **37**, 3177 (1904)

²⁾ B **38**, 3097 (1905)

³⁾ Semmler, B **35**, 2047 (1902) — Wallach, Ann **331**, 323 (1904) — Bouveault und Locquin, Bull (3), **33**, 165 (1905) — Michael und Hartmann, B **40**, 144 (1907)

⁴⁾ Tiemann und Schmitt, B **38**, 3721 (1900) — Dabei entsteht als Nebenprodukt Phthalsäurehydrazidcarbamid. Bromberg, Diss, Berlin 1903, S 32 — Harries, Ann **330**, 209 (1903), **336**, 45 (1904) — Monosson, Diss, Berlin 1907, S 21 — Semmler und Bartelt, B **40**, 1370 (1907) — Semmler, B **41**, 869 (1908)

⁵⁾ Wallach, Ann **353**, 293 (1907), **359**, 270, 278, 310 (1908)

⁶⁾ Semmler und Hoffmann, B **40**, 3523 (1907)

⁷⁾ Wallach, Ann **359**, 270 (1908)

⁸⁾ Diss, Basel 1907, S 60.

4 Dagegen wirkt auch bei den aromatischen Estern der Phenyl-
rest ebenso störend, wie bei den aromatischen Ketonen. Er verhin-
dert auch hier eine Anlagerung und demgemäß auch die Verseifung.

Trennung und Bestimmung von Carbonylverbindungen nach der Michaelschen Semicarbazidmethode ¹⁾

Die neutralen Lösungen des Semicarbazids in Säuren verschiedener Acidität sind nicht nur als vortreffliches Reagens zur qualitativen Unterscheidung von Aldehyden und Ketonen geeignet, sondern können auch bei passender Wahl der Säuren als ziemlich genau quantitativ wirkende Bestimmungsmittel derselben in Isomeren-
gemischen dienen.

Zum Zwecke der Bestimmung z. B. von Hexanon-2 in Gegen-
wart von Hexanon-3 wurde die Tatsache benutzt, daß ersteres Keton
mit saurem Semicarbazidphosphat ein Semicarbazon bildet, was
beim Hexanon-3 nicht der Fall ist. Die Semicarbazidlösung wurde
durch Auflösen von 5 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$, 25 g Phosphorsäure
von 89 Proz., 36 g Semicarbazidchlorhydrat und Verdünnen des Ge-
misches bis zum Gewichte von 30 g hergestellt. Es wurden nun das
Ketongemisch 2 Tage lang mit der Reagenslösung unter häufigem
Schütteln stehen gelassen, dann der Niederschlag abgesaugt und ge-
waschen schließlich im Vakuum getrocknet.

Die Bestimmung der Semicarbazide und Semicarbazone
führt Rimini ²⁾ im Schultze-Tiemannschen Apparate auf gaso-
metrischem Wege aus. Kocht man nämlich ein Hydrazinsalz mit
Sublimatlösung, bis alle Luft aus dem Apparate vertrieben ist, und
fügt dann etwas konzentriertes Alkali zu, so zersetzt sich das Hy-
drazin unter Abgabe seines ganzen Stickstoffs, dessen Menge bestimmt
werden kann.



1) Darstellung der Thiosemicarbazone ³⁾

Die Verbindungen des Thiosemicarbazids mit Aldehyden und
Ketonen $\text{RR}_1\text{C} = \text{NNHCSNH}_2$ besitzen die wertvolle Eigenschaft, mit
einer Reihe von Schwermetallen unlösliche Salze zu bilden. Man
braucht daher die Thiosemicarbazone selbst — sie mögen fest oder
flüssig sein — nicht zu isolieren, sondern fällt sie aus ihren Lösungen
mit Silbernitrat, Kupferacetat oder Mercuriacetat.

Die Quecksilbersalze sind meist kristallinisch und in heißem
Wasser löslich, daher auch umkristallisierbar, die Kupfer- und Silber-

¹⁾ J. pr. (2), 60, 350 (1899), 72, 543, Ann. (1905) — B. 34, 4038 (1901) —
39, 2144 (1906) — 40, 144 (1907).

²⁾ Atti Lincei (5) 12, II, 376 (1903).

³⁾ Schander, Diss., Berlin 1894 S. 38 — Freund und Irmgart, B. 28, 306, 948 (1895) — Freund und Schander, B. 35, 2602 (1902) —
Neuberg und Neumann, B. 35, 2049 (1902) — Neuberg und Blumen-
thal, Beiträge zur chem. Physiol. und Pathol. 2, Heft 5 (1902) — Kling,
Anzeig. Akad. d. Wiss. Kassel 1907 448.

salze dagegen sind amorph und in Wasser, Alkohol und Äther ganzlich unlöslich

Besonders empfehlenswert ist die Abscheidung der Thiosemicarbazone als Silberverbindungen $\text{RR}_1\text{C N N C(SAg)NH}_2$ oder $\text{RR}_1\text{C N (NAg)CSNH}_2$

Da das Thiosemicarbazid selbst mit Schwermetallen Doppelverbindungen eingeht, so muß ein Überschuß dieser Substanz vor der Fällung entfernt werden. Dies gelingt leicht, da das Reagens in Alkohol schwer und in anderen organischen Lösungsmitteln nicht löslich ist, während die Thiosemicarbazone von diesen Solvenzien meist leicht aufgenommen werden. Je nach der Löslichkeit der Thiosemicarbazone in Wasser oder organischen Lösungsmitteln ist wässriges oder alkoholisches Silbernitrat zu verwenden.

Die Silbersalze sind weiße, oft kasige Niederschläge, die sich, möglichst vor Licht geschützt, bei konz. Schwefelsäure unzersetzt trocknen lassen.

Die Silberbestimmung kann entweder durch energisches Glühen und Schmelzen¹⁾ oder nach Volhard durch Titration erfolgen, in letzterem Falle muß die Substanz im Erlenmeyer-Kolbchen mit etwas rauchender Salpetersäure bis zur Lösung erhitzt werden. Entfeinerung von etwa ungelostem Schwefel ist überflüssig.

Die Abscheidung der Thiosemicarbazone führt man aus, indem man das Silbersalz in wässriger, alkoholischer oder ätherischer Suspension (je nach der Löslichkeit des freien Thiosemicarbazons) mit Schwefelwasserstoff zerlegt oder mit einer nach der Volhardschen Titration berechneten Menge Salzsäure schüttelt und das Filtrat eindampft.

Die Rückverwandlung in Aldehyde resp. Ketone erfolgt durch Spaltung der Thiosemicarbazone oder direkt ihrer Silbersalze mit Mineralsäuren. Bei mit Wasserdampf flüchtigen Substanzen verwendet man zweckmäßig Phthalsäureanhydrid zur Zerlegung²⁾.

Die Silbersalzmethode ist allgemeinsten Anwendung fähig, nur die Zuckerarten geben keine schwerlöslichen Salze, bilden aber dafür oftmals sehr schön krystallisierende Thiosemicarbazone.

Beispiel der Darstellung eines Thiosemicarbazons

3 g Valeraldehyd werden in 20 ccm absolutem Alkohol gelöst und mit einer konzentrierten, wässrigen Lösung von 3,3 g Thiosemicarbazid versetzt. Engt man nach 24stündigem Stehen auf dem Wasserbade ein, so scheidet sich in dem Maße, wie der Alkohol verdampft, das gesuchte Produkt krystallinisch ab. Es wird aus 60proz. Alkohol oder aus Äther umkrystallisiert.

Das Silbersalz wird dann aus der alkoholischen Lösung des Thiosemicarbazons mit alkoholischem Silbernitrat gefällt, beim Um-

¹⁾ Siehe S. 302

²⁾ Siehe S. 649

ruhren setzt es sich leicht in weißen Flocken ab, die abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet, den erwarteten Silbergehalt zeigen

Darstellung des Thiosemicarbazids ¹⁾

50 g des kauflichen Hydrazinsulfates $\text{NH}_2 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ (1 Mol) werden mit 200 ccm Wasser übergossen, erwärmt und dazu 27 g ($\frac{1}{2}$ Mol) festes calciniertes Kaliumcarbonat gegeben. Unter Entweichen von Kohlendioxyd entsteht das in Wasser leicht lösliche neutrale Hydrazinsulfat $(\text{N}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ und schwefelsaures Kalium. Man fügt jetzt 40 g (1 Mol) Rhodankalium hinzu, kocht einige Minuten, setzt dann zur vollständigen Abscheidung des bereits in reichlicher Menge auskristallisierten Kaliumsulfats 200–300 ccm heißen Alkohol hinzu und saugt scharf ab. Das Filtrat, welches das gebildete rhodanwasserstoffsaurige Hydrazin enthält, wird eist durch Erhitzen von Alkohol befreit und dann in offener Schale über freiem Feuer unter bestandigem Rühren sehr stark eingekocht, bis die sumpose Masse lebhaft Blasen aufzuweisen beginnt. Sollte die Zersetzung zu heftig werden, so kann man die Reaktion durch Zusatz von kaltem Wasser maßigen. Beim Erkalten erstarrt die eingekochte Masse zu einem Brei von Kristallen des Thiosemicarbazids. Nachdem man etwas Wasser zugefügt hat, wird abgesaugt und das Filtrat, in welchem noch reichliche Mengen nicht umgesetzten Rhodanats vorhanden sind, wiederum zum Sump eingekocht. Durch 5–6 malige Wiederholung der Operation und jedesmalige Verarbeitung des Filtrats gelingt es, ca 25 g reines Thiosemicarbazids, d. h. 70 Proz der theoretischen Ausbeute, zu erhalten.

Nach einmaligem Umkristallisieren aus Wasser ist die Base vollkommen rein. Smp 183°

g) Darstellung von Aminoguanidinderivaten der Ketone ²⁾

Salzsaures Aminoguanidin wird mit wenig Wasser und einer Spur Salzsäure in Lösung gebracht, das Keton und dann die zur Lösung notwendige Menge von Alkohol zugefügt.

Nach kurzem Kochen ist die Reaktion beendet.

Man setzt nun Wasser und Natronlauge hinzu und extrahiert die flüssige Base mit Äther. Das nach dem Verjagen des Äthers hinterbliebene Öl wird in heißem Wasser suspendiert und mit einer wässrigen Pikrinsäurelösung versetzt, welche das Pikrat als einen krönig-kristallinischen Niederschlag abscheidet.

Dieser Niederschlag wird je nach seiner Löslichkeit aus konzentriertem oder verdünntem Alkohol umkristallisiert.

¹⁾ Freund und Schander, B 29, 2500 (1896) — Schander, Diss., Berlin 1896, S 17.

²⁾ Mannich berichtet über einen Fall, wo weder ein Oxim noch Semicarbazon darstellbar war, aber ein schon kristallisierendes Pikrat der Aminoguanidinverbindung. B 40, 168 (1907).

Auch die Nitrate der Aminoguanidinverbindungen sind meist schwerloslich und gut kristallisirt ¹⁾

Über Verbindungen von Aminoguanidin mit Zuckerkarten siehe Wolff und Herzfeld ²⁾ und Wolff ³⁾, mit Chinonen Thiele ⁴⁾

Darstellung von Aminoguanidinsalzen (Thiele ⁵⁾)

208 g Nitroguanidin (1 Mol) werden mit 700 g Zinkstaub und so viel Wasser und Eis vermischt, daß ein dicker Brei entsteht

In diesen trägt man unter Umrühren 124 g kaffischen Essigsäure, die zuvor mit etwa seinem gleichen Volumen Wasser verdünnt wurde, ein, und sorgt durch reichliches Zugabe von Eis, daß die Temperatur währenddessen 0° nicht überschreitet

Wenn alle Essigsäure eingetragen ist, was in 2—3 Minuten geschehen sein kann, läßt man die Temperatur freiwillig langsam auf 70° steigen

Die Flüssigkeit wird dabei dick und nimmt eine gelbe Farbe an, welche von einem Zwischenprodukte herrührt

Man erhält bei 40—45°, bis eine filtrierte Probe mit Eisenoxydsalz und Natronlauge keine Rotfärbung mehr zeigt Zum Schlusse tritt gewöhnlich Gasentwicklung ein und es steigt ein groß blasiger Schaum an die Oberfläche

Man filtriert ab, versetzt das mit den Waschwasser vereinigte Filtrat mit hinreichend Salzsäure, um die Essigsäure auszutreiben und dampft auf dem Wasserbade auf $\frac{1}{2}$ Liter ein

In die schwach essigsäure Flüssigkeit bringt man nach dem Erkalten eine konzentrierte Lösung von Bicarbonat, der man etwas Chlorammonium zugesetzt hat

Man läßt 24 Stunden stehen und wäscht das ausgeschiedene Aminoguanidincarbonat $\text{CN}_4\text{H}_6 \cdot \text{H}_2\text{CO}_3$ mit kaltem Wasser

Aus diesem Salze sind leicht alle anderen darzustellen

Schmelzpunkt des Bicarbonates 172° unter Zersetzung, Smp des Chlorhydrates 163°

b) Benzhydrazid und seine Derivate.

Diese, von Curtius und seinen Schülern ⁶⁾ dargestellten Verbindungen geben mit Aldehyden und (etwas schwerer) mit Ketonen gut kristallisierende, schwer lösliche Kondensationsprodukte, die sich namentlich zur Abscheidung der Aldehyde (Ketone) aus großen Flüssigkeitsmengen eignen Sie leisten auch in der Zuckergruppe

¹⁾ Baeyer, B 27, 1919 (1894) — Thiele und Bihan, Ann 302, 302 (1898)

²⁾ Z f Rubenzuckerind 1895, 743

³⁾ B 27, 971 (1894) und B 28, 2613 (1895)

⁴⁾ Ann 302, 312 (1898)

⁵⁾ Ann 270, 23 (1892), 302, 332 (1898)

⁶⁾ J pr (2), 50, 275 (1894), 51, 165, 353 (1893) — B 28, 522 (1895)

gute Dienste ¹⁾ und können nach Kahl als Reagens auf Aldehydzucker verwendet werden ²⁾

Darstellung von Benzhydrazid³⁾

Benzamid wird mit der äquimolekularen Menge Hydrazinhydrat und 3 Teilen Wasser am Rückflußkühler gekocht, bis kein Ammoniak mehr entweicht. Die nach dem Abkühlen erstarrte Masse wird in einer Reibschale sorgfältig zerkleinert, abgesaugt und mit wenig Alkohol und Äther gewaschen, dann aus siedendem Wasser umkristallisiert, wobei etwas Dibenzoylhydrazin zurückbleibt. Silberglänzende, farblose Tafeln Smp 112,5°.

o-, m und p-Nitrobenzhydrazid

werden aus den entsprechenden Nitrobenzoesäuremethylestern erhalten, ⁴⁾ indem man zu den Estern etwas mehr als die berechnete Menge Hydrazinhydrat hinzufügt und die Mischung am Rückflußkühler 2—3 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wird der ausgeschiedene Kristallbrei auf Tontellern getrocknet und aus Wasser umkristallisiert.

Oithionitrobenzhydrazid Smp 123° — Metanitrobenzhydrazid Smp 152° — Paranitrobenzhydrazid Smp 210°

Benzhydrazid und die Nitrobenzhydrazide verbinden sich mit Aldehyden schon beim Schütteln der wässrigen oder alkoholischen Lösungen in der Kälte. Die Ketone reagieren meist erst in der Wärme, manchmal (Diketone) erst unter Druck. Am besten arbeitet man in Eisessigsäure. α -Ketonensäuren reagieren sehr energisch, während die Resultate mit β - und γ -Ketonensäuren nicht befriedigend sind.

Ketosen und Biosen reagieren überhaupt nicht (Kahl)

Weitere Benzhydrazide

p-Brombenzhydrazid 10 g Brombenzoesäureäthylester werden mit 8,2 g 50proz wässriger Hydrazinlösung und 12 ccm 90proz Alkohol 4 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Smp 164°. Das analog dargestellte p-Chlorbenzhydrazid schmilzt bei 163°.

β -Naphthylhydrazid Smp 137—139°. Aus Naphthalinsulfochlorid und 50proz Hydrazinlösung mit wässrigem Alkali. Liefert sehr schwer lösliche Derivate, die besonders zur Charakterisierung der Aldehydzucker empfohlen werden.

Über quantitative Fällung von Vanillin mittels m-Nitrobenzhydrazid Hanus, Ztsch. Unters. Nahr. Gen. 10, 585 (1906)

¹⁾ Radonhausen, Z. Ver. i. Rubenzuckerind. 1894, 768 — Wolff, B. 28, 161 (1895) — Kendall und Sherman, Am. Soc. 30, 1451 (1908)

²⁾ Z. Ver. i. Rubenzuckerind. 1904, 1091

³⁾ Struve, Diss., Kiel 1891 — J. pr. (2) 50, 295 (1894)

⁴⁾ Trachmann, Diss., Kiel 1893 — J. pr. (2), 51, 163 (1895)

Die Verbindungen mit Benzhydraziden werden durch Kochen mit Benzaldehyd in wässriger Lösung gespalten

1) Semioxamazid $\text{NH}_2 - \text{CO} - \text{CO} - \text{NH} - \text{NH}_2$

wird von Kerp und Unger¹⁾ für Identifizierungen — namentlich von Aldehyden — empfohlen, wo infolge der Bildung stereoisomerer Semicarbazone²⁾ Unsicherheit eintreten konnte

Mit den Aldehyden reagiert das Semioxamazid unter den gleichen Bedingungen und mit der gleichen Leichtigkeit wie das Semicarbazid. Die entstehenden Kondensationsprodukte sind in Wasser unlöslich und werden bereitet, indem man die Aldehyde zu einer etwa 30° warmen gesättigten Lösung des Hydrazids in aquimolekularer Menge hinzufügt und schüttelt. Der Aldehyd verschwindet binnen weniger Minuten, und das Reaktionsprodukt scheidet sich sofort als voluminöse Masse aus.

Über Verwendung des Semioxamazids zur Pentosanbestimmung siehe S. 722.

Quantitative Fällung von Zimtaldehyd: Hanus, Zitsch, Unters. Nah. Gen. 6, 817 (1903).

Darstellung des Semioxamazids

Man bereitet sich zunächst eine wässrig-alkoholische Hydrazinlösung, indem man zu 9 g Atzkali und 100 g Wasser 10 g feingepulvertes Hydrazinsulfat und nach dessen Auflösung etwa das gleiche Volumen Alkohol hinzufügt. Das Filtrat vom ausgeschiedenen Kaliumsulfat wird nun mit 9 g Oxamathan versetzt und so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis das Oxamathan in Lösung gegangen ist (ca. 1 Stunde). Man läßt dann einkalten und kristallisiert das ausgeschiedene Azid aus siedendem Wasser um. Smp. 220—221° unter Zersetzung. Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther, leicht in Säuren und Alkalien.

1) Paraaminodimethylanilin³⁾

haben Arthur Calm⁴⁾, Nuth⁵⁾ und Naar⁶⁾ mit Aldehyden kondensiert.

Um die Reaktion auszuführen, mischt man Aldehyd und Aminobase entweder für sich oder in alkoholischer Lösung miteinander.

Das Gemenge erwärmt sich alsbald ziemlich beträchtlich von selbst, und das gebildete Kondensationsprodukt scheidet sich meist deutlich krystallinisch aus.

Diese Kondensationsprodukte mit aromatischen Aldehyden geben

¹⁾ B. 80, 585 (1897).

²⁾ Wallach, B. 28, 1955 (1895).

³⁾ Darstellung der freien Base aus dem Chlorhydrat, Haas, a. a. O.

⁴⁾ B. 17, 2938 (1884).

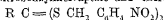
⁵⁾ B. 18, 573 (1885).

⁶⁾ B. 25, 635 (1892).

mit 1 Molekul Salzsäure intensiv rote, mit 2 Molekulen Salzsäure schwach gelb gefärbte Salze, die heller sind als die freie Base ¹⁾

Vogtheim²⁾ hat später diese Reaktion bei Ketonen studiert und auch hier Kondensationen ausführen können. Einwirkung findet in dessen hier nur statt, wenn man der Mischung molekularer Mengen Base und Keton einige Tropfen Kalilauge zufügt, oder wenn man die Komponenten zusammenschmilzt und längere Zeit über freier Flamme zum beginnenden Sieden erhitzt.

1) p-Nitrobenzylmercaptale und -mercaptole.



p-Nitrobenzylmercaptan eignet sich nach Schaeffer³⁾ als qualitatives Reagens auf Aldehyde und Ketone und zur Abscheidung dieser Stoffe, namentlich auch zur Abscheidung und Identifizierung von hydroaromatischen Ketonen.

Das Reagens selbst hat nur schwachen Geruch, ist beständig, kristallisiert gut und liefert gut kristallisierende Mercaptale und Mercaptole.

Im allgemeinen wird man nicht das freie Mercaptan, sondern p-Nitrozinkmercaptid verwenden, das man in mit Salzsäure gesättigtem Alkohol löst, und dem man die berechnete Menge des carbonylhaltigen Körpers zusetzt. Das Reaktionsprodukt scheidet sich meistens sofort, sonst nach einigem Stehen im Eisschranke ab.

Zur Reinigung kristallisiert man 2—3 mal aus absolutem Alkohol um.

Da Furfurol Salzsäure nicht verträgt, mußte zu dessen Kondensation freies Nitrobenzylmercaptan verwendet werden, das aus dem Zinkmercaptid durch Zersetzen mit konzentrierter Salzsäure und Umkristallisieren aus absolutem Alkohol in glänzenden Blättchen vom Smp 52—53° erhalten werden kann ⁴⁾

Das Furfurylidenmercaptal wird daraus durch einstündiges Kochen der Komponenten in absolut alkoholischer Lösung am Rückflußkühler erhalten.

Darstellung von p-Nitrobenzylzinkmercaptid ⁴⁾

In die konzentrierte Lösung von p-Nitrobenzylhydrazid in 96proz Alkohol wird unter Eiskühlung Salzsäure bis zur Sättigung eingeleitet.

Man läßt die Lösung 8 Tage bei niedriger Temperatur, am besten im Eisschranke stehen, gießt dann in viel Eiswasser, und kristallisiert den ausfallenden Nitrobenzylthio-carbaminsäureester bis zur Konstanz des Schmelzpunktes (142/143°) um.

¹⁾ Moore und Gale, Am Soc 80 394 (1908)

²⁾ B 24 244 (1891) — Dehydrocoyldahn reagiert dagegen schon ohne Zusatz in ätherischer Lösung. Haars, Arch 243 173 (1905)

³⁾ Diss, München 1896 — Schaeffer und Minna B 40, 2007 (1907)

⁴⁾ Waters, Diss, München 1905, S 20, 29, 32

Die alkoholische Lösung des Esters wird etwa eine Stunde lang mit Zinkacetat auf dem Wasserbade am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird in viel Wasser gegossen, der entstandene Niederschlag abgesaugt, zunächst mit warmem Wasser, dann mit Alkohol, und endlich mit wenig Äther gewaschen.

Das so erhaltene p-Nitrobenzylzinkmercaptid bildet ein gelblich-weißes, geruchloses Pulver.

m) Aminoazobenzol¹⁾

gibt ebenfalls mit aromatischen Aldehyden gut kristallisierende Kondensationsprodukte. Zu einer heiß gesättigten Lösung von reinem Aminoazobenzol fugt man die nach der Gleichung



berechnete Menge des Aldehyds. Beim Abkühlen scheiden sich dann Krystalle ab, die nur abgesaugt und aus Alkohol umkristallisiert zu werden brauchen, um rein zu sein.

n) Farbenreaktionen der Carbonylverbindungen.

1 Nitroprussidnatrium (Reagens von Legal)

Fugt man zu einer Aldehyd- oder Ketonlösung 0,5—1 ccm einer frisch bereiteten 0,3—0,5proz. Nitroprussidnatriumlösung und macht dann mit wenig Kalilauge vom sp. Gew. 1,14 schwach alkalisch, so nimmt die Lösung eine intensive Färbung an, welche aber beim längeren Stehen oder Ansäuern schwächer wird und schließlich verschwindet, besser gesagt vergilbt.²⁾

Die organischen Säuren beeinträchtigen die Farbenreaktionen kaum, während Mineralsäuren, mit Ausnahme der Metaphosphorsäure, die Färbung nur abschwächen. Die auftretenden Färbungen sind bei den Ketonen gewöhnlich charakteristischer und lebhafter als bei den Aldehyden, sie werden aber auch beim Stehen oder Ansäuern mit Mineralsäuren schwächer, bis sie schließlich verschwinden, während sie beim Ansäuern mit organischen, zu Fett- und aromatischen Reihe gehörenden Säuren, oder mit Metaphosphorsäure einen Umschlag in der Farbe, z. B. von intensivem Rot ins Indigoblaue usw., erleiden.

Samen, die schon für sich durch Alkali gefärbt werden, können selbstverständlich zum Ansäuern der mit Nitroprussidnatriumlösung versetzten und alkalisch gemachten Aldehyd- oder Ketonlösung nicht verwendet werden.

Auch Ketonensäuren und deren Abkömmlinge geben die Reaktion, jedoch bei weitem nicht so charakteristisch wie die Ketone.

Als Lösungsmittel benutzt man dort, wo es nur ngend angeht, destilliertes Wasser, sonst aber absoluten Alkohol oder Äther, es ist wohl zu bemerken, daß man letztere vor dem Gebrauche reinigen

¹⁾ Motto und Pelletier, Bull. de l'Ass. des anciens élèves de l'école de Chimie de Lyon 1902 — Roure Bertrand Fils, Ber. I, 6, 52 (1902)

²⁾ Bela von Bittó, Ann. 267, 372 (1892), 269, 377 (1892) — Denigès, Bull. (3), 15, 1058 (1896), (3), 17, 381 (1897)

muß, da sie in dem Zustande, wie sie im Handel zu bekommen sind, gewöhnlich schon Aldehyd als Verunreinigung enthalten

Benutzt man Ather als Lösungsmittel, so beschränkt sich die Färbung gewöhnlich auf die zugefügte wässrige Lösung der Reagenzien, die atherische Lösung bleibt ungefärbt. Da man aber nach der Vorschrift nicht mehr als $\frac{1}{2}$ —1 cem Nitroprussidnatriumlösung zu nehmen hat, so ist es gut, noch so viel destilliertes Wasser hinzuzufügen, daß die ganze wässrige Schicht 3—4 cem beträgt, um dadurch die Reaktion deutlicher zu machen

Die Reaktion tritt bei der Fettreihe angehörigen Aldehyden und Ketonen immer ein, wenn die Aldehyd- oder Ketongruppe unmittelbar wenigstens mit einer nur aus C und H bestehenden Gruppe verbunden ist. Diese aber kann ihrerseits der Reaktion unbeschadet wieder an ein substituiertes Kohlenwasserstoffradikal gebunden sein.

Ist mit aromatischen Radikalen keine andere Gruppe als CHO oder CO verbunden, so tritt keine Reaktion ein. Sobald aber auch noch andere, der Fettreihe angehörige Kohlenwasserstoffradikale vorhanden sind, so fällt die Reaktion positiv aus (z. B. $C_6H_5C_6H_4COH$). Orthoaldehydsäuren (Opiansäure¹⁾) zeigen dagegen keine Färbung. Diese tritt aber ein, wenn mit dem aromatischen Radikal eine längere, die CHO oder CO-Gruppe enthaltende Seitenkette verbunden ist (z. B. $C_6H_5-CH=CH-CHO$), wobei eine Substitution in der mit der Gruppe CHO oder CO unmittelbar verbundenen Kohlenwasserstoffgruppe bezüglich des Ausfalls der Reaktion dieselbe Rolle spielt wie bei den einfachen, der Fettreihe angehörigen Körpern²⁾.

In manchen Fällen läßt sich das Atzkali bei der Bittoschen Reaktion durch Dimethylamin³⁾ oder überhaupt sekundäre aliphatische Amine oder durch Piperidin⁴⁾ ersetzen.

2. Reaktion mit Metadiazinen⁵⁾

Man stellt sich eine beliebige, am besten 0.5—1.0 Proz. wässrige oder alkoholische Lösung eines salzsauren Meta-Diazins her und gießt einige Kubikzentimeter dieser Lösung zur alkoholischen resp. wässrigen Lösung der zu prüfenden Substanz.

In einigen Minuten tritt hierauf die mit intensiver grüner Fluoreszenz verbundene Reaktion ein und erreicht in höchstens

¹⁾ Wegscheider, M. 17, 111 (1896)

²⁾ Auch andere Nitrokorper (m-Dinitrobenzol, m-Dinitrotoluol, α - und β -Dinitronaphthalin) zeigen ähnliche, aber weniger charakteristische Reaktionen — Andererseits gehen auch andere Körper, welche die Gruppe $CO-CH_2$ enthalten (Hydantoin, Thiohydantoin, Methylhydantoin, Kreatinin) mit Nitroprussidnatrium eine ähnliche Färbung. Weyl, B. 11, 2155 (1878) — Guareschi, Annali di Chimica V. Ser. 4, 1887 (1892) — Über die Indolreaktion Bittó, Ann. 269, 382 (1892) — Z. anal. 36, 369 (1897)

³⁾ Rimini, Annali Farmacoterap. e Chim. 1898, 249 — Simon, C. r. 125, 1105 (1897)

⁴⁾ Lewin, B. 32, 3388 (1899)

⁵⁾ Windisch, Z. anal. 27, 514 (1888) — Bela von Bittó, Z. anal. 36, 370 (1897)

2 Stunden den Höhepunkt ihrer Intensität. Bei allen Verbindungen, die sich in Wasser lösen, gebrauche man wässrige Lösungen, ja sogar bei den in Wasser nicht löslichen Aldehyden und Ketonen ist es besser, eine wässrige Lösung der Salze der Metadamine zu benutzen, was keine Schwierigkeiten bietet, da diese geringe Menge Wassers nie ausreicht, um etwa die Aldehyde oder Ketone aus der alkoholischen Lösung auszuschleiden. Die erhaltene Färbereaktion eilt bei Alkalien, und die Flüssigkeit wird farblos. Durch Zufügen von Säuren tritt indes die Reaktion abermals auf. Zusatz von starken Mineralsäuren schwächt die Färbereaktion ab, während die Metaphosphorsäure dieselbe überhaupt nicht beeinflusst.

Die Reaktion tritt mit den Salzen der Metadamine immer ein, wenn die Formyl- resp. Carbonylgruppe nicht mit einer vollständig substituierten Kohlenwasserstoffgruppe verbunden ist. Die partielle Substitution beeinflusst, wie es scheint, die Reaktion überhaupt nicht, die Reaktionsfähigkeit des Formaldehyds und Glyoxals beweist hingegen, daß die Formylgruppe nicht unbedingt an ein Alkyl gebunden sein muß, damit die Reaktion eintrete.

Bei den aromatischen Aldehyden tritt die Reaktion — ohne Rücksicht darauf, ob die Formylgruppe unmittelbar oder durch die Vermittlung eines Fettalkyls an einen Benzolrest gebunden ist —, immer ein. Die gemischten Ketone und Ketonensäuren reagieren hingegen überhaupt nicht.

Dem salzsauren Metaphenylendiamin ähnlich verhalten sich das salzsaure Metatolylendiamin, sowie andere Diamine analoger Konstitution.

Hingegen tritt bei Anwendung von *o*- oder *p*-Diaminverbindungen bloß eine Färbung ein, ohne Fluoreszenz.

3. Bildung von Bromnitrosokörpern¹⁾

Um die Bildung des Bromnitrosokörpers als Reaktion auf Ketone zu verwenden, versetzt man die zu prüfende Lösung, welche möglichst neutral sein soll, im Reagensglas mit je einem Tropfen ca. 10proz. Hydroxylaminchlorhydratlösung und ca. 5proz. Natronlauge. Nach Zugabe eines größeren Tropfens Pyridin und Überlagerung einer dünnen Ätherschicht wird langsam unter Umschütteln so lange Bromwasser zugegeben, bis sich der Äther deutlich gelb, bzw. grün gefärbt hat. Man fügt nunmehr 1 ccm Wasserstoffsulphatlösung hinzu, welche beim Schütteln die gelben Brompyridinverbindungen sofort zerstört, die Nitrosokörper aber in keiner Weise beeinflusst. Eine bleibende Blaufärbung des Äthers zeigt also an, daß die Bildung einer Bromnitrosoverbindung stattgefunden hat, und daß die geprüfte Lösung ein Keton oder eine andere, die Ketongruppe enthaltende Verbindung enthält.

Acetessigester und Oxalessigester geben die Reaktion, während sie bei Acetophenon und Campher ausbleibt.

¹⁾ Stock, Inaug. Diss., Berlin 1899. — Blumenthal und Neuberg, Deutsche med. Woch. 1901, Nr. 1. — Piloty, B. 35, 3099 (1902).

Über den Einfluß von Keinsubstitution auf die Reaktionsfähigkeit aromatischer Aldehyde und Ketone Posner, B 35, 2443 (1902)

Über die Reaktion mit fuchsin-schwefliger Säure siehe S 661

2 Reaktionen, welche speziell den Aldehyden eigentümlich sind

I Reduktionswirkungen

Die Aldehyde sind sehr leicht oxydable Körper und üben daher verschiedene Reduktionswirkungen aus, durch die sie charakterisiert werden können

a) Über Sauerstoffaktivierung durch Aldehyde siehe Radziszewski B 10, 321 (1887), Ludwig, B 29, 1454 (1896)

b) Silberspiegelreaktion ¹⁾ Darstellung des Reagens ²⁾ Man löst 3 g salpetersaures Silber in 30 g Wasser und andererseits 3 g Atznatron in 30 g Wasser. Diese Lösungen hebt man gesondert auf, die Silberlösung in einer Glasstopselflasche und im Dunkeln. Zum Gebrauche mischt man gleiche Volumina der Flüssigkeiten in einer sorgfältig gereinigten Epruvette und tropft langsam Ammoniak vom sp Gew 0.923 hinzu, bis das Silberoxyd eben gelöst ist.

Es ist dringend davor zu warnen, Silberlösung, Natrium und Ammoniak ad libitum zu mischen, oder das Reagens eindunsten zu lassen, weil sonst infolge von Knallsilberbildung ohne äußere Veranlassung Explosionen eintreten können, wie dies mehrfach beobachtet wurde ³⁾

Setzt man zu mäßig verdünnten Aldehydlösungen einige Tropfen des Tollensschen Reagens, so entsteht ein mehr oder weniger schöner Silberpiegel, dessen Bildung man durch sehr gelindes Erwärmen beschleunigen kann ⁴⁾ Besser ist es aber, die Silberabscheidung allmählich in der Kälte vor sich gehen zu lassen. Wesentlich für das gute Gelingen der Reaktion ist die vollständige Sauberkeit der benutzten Epruvetten.

Übigen geben nicht nur Aldehyde die Silberspiegelreaktion, sondern auch manche aromatische Amine, Alkaloide und mehrwertige Phenole ⁵⁾ & Diketone⁶⁾, Thioxypicolin⁷⁾, Phenylamnomalonsäureester⁸⁾ usw. siehe auch S 748 (Alkylenoxyde)

¹⁾ Liebig, Ann 98, 132 (1856) — Dugl 140, 100 (1856)

²⁾ Tollens, B 14, 1970 (1881), 15, 1633, 1828 (1882)

³⁾ Salkowski, B 15, 1738 (1882) — Matignon, Ch Ztg 32, 607 (1908) — Bull (A), 3, 618 (1905)

⁴⁾ Immethu läuft man beim Erwärmen Gefahr, eine durch Zersetzung der Lösung etwa entstandene Trübung als Reaktion aufzufassen.

⁵⁾ Tombeck, Ann Chim Phys (7), 21, 383 (1900) — Morgan und Micklethwait, Soc Ind 21, 1373 (1902) — Kauffmann und Pay, B 39, 324 (1906)

⁶⁾ Locquin, Bull (3) 31, 1173 (1904)

⁷⁾ Lapworth und Collie, Soc 71, 845 (1897)

⁸⁾ Curtius, Am 19, 694 (1897)

c) Reduktion der Fehlingschen Lösung Die Aldehyde der Fettreihe, nicht aber die aromatischen Aldehyde¹⁾ reduzieren alkalische Kupferlösungen sehr lebhaft

II Farbenreaktionen

a) Verhalten gegen fuchsin-schweflige Säure²⁾

Eine durch schweflige Säure entfärbte Lösung von reinem Rosanilin wird durch Aldehyde intensiv rot bis rotviolett gefärbt³⁾⁴⁾

Nach Schiff stellt man sich das Reagens durch Einleiten von Schwefligsäureanhydrid in eine 0.025proz. Lösung eines Rosanilinsalzes, bis die Flüssigkeit nur noch schwach gelb gefärbt ist, dar. In verschlossenen Flaschen läßt sich das Reagens lange unverändert aufbewahren. Es ist um so empfindlicher, je geringer der Überschuß an schwefliger Säure ist.

Guyon⁵⁾ gibt das folgende Rezept für ein sehr empfindliches Reagens.

20 ccm Natriumbisulfitlösung von 30° Be werden in einen Liter 1/10proz. Fuchsinlösung gegossen, und nach einer Stunde, wenn die Entfärbung nahezu vollendet ist, 10 ccm konzentrierte Salzsäure zugefügt. Man läßt die Lösung vor dem Gebrauche einige Tage in verschlossener Flasche stehen, wobei die Empfindlichkeit noch zunimmt.

Wenige Tropfen des Aldehyds werden mit 1—2 ccm dieser Lösung in verschlossener Epruvette geschüttelt, feste Substanzen fein gepulvert damit übergossen⁶⁾. Die Reaktion tritt in kurzer Zeit ein.

Über Ausnahmen siehe Bitto Z anal 36, 375 (1897)

Ob reine Ketone nicht auch die Reaktion zeigen können, ersieht nicht ganz sicher gestellt.

Nach Villicis und Payolle⁷⁾ reagiert reines Aceton ebenso wenig wie die anderen Ketone (vgl. dagegen Bitto, Z anal 36, 375 [1897], wonach Aceton, Methylpropylketon, Methylhexylketon und Methylonylketon reagieren wurden).

Nach Harries⁸⁾ reagieren namentlich auch ungesättigte Ketone, wie Mesityloxyd und Carvon sehr bald. Die Ursache

¹⁾ Tollens, B 15, 1950 (1882)

²⁾ Über die Reaktion, welche aromatische Äthylenoxyde mit fuchsin-schwefliger Säure zeigen, siehe S 745

³⁾ Schiff, Ann 140, 131 (1866) — C r 64, 482 (1867) — Caro und V Meyer, B 13, 2343, Ann (1880) — Schmidt, B 14, 1848 (1881) — Muller, Z ang 8, 634 (1890) — Urbain, Bull (3), 15, 455 (1896) — Cuze-neuve, Bull (3), 15, 723 (1896), (3), 17, 196 (1897) — Lefèvre, Bull (3), 15, 1169 (1896), 17, 535 (1897) — Paul, Z anal 35, 647 (1896) — McKay Chace, Am 28, 1472 (1906)

⁴⁾ Villiers u Payolle, C r 119, 75 (1894) — Bull (3), 11, 691 (1894)

⁵⁾ C r 105, 1182 (1887)

⁶⁾ E Fischer und Penzoldt, B 16, 657 (1883) — Neuberg, 32, 2397 (1899)

⁷⁾ C r 119, 75 (1894) — Bull (3), 11, 691 (1894)

⁸⁾ Ann 330, 190, 218 (1903)

scheint hier in geringen Spuren von Peroxyden zu liegen, die durch Autoxydation entstehen. Ganz sorgfältig im Vakuum rektifizierte Ketone reagieren meistens nicht.

Nach Faktor¹⁾ kann die Reaktion auch mit einer durch Magnesium entfärbten Fuchsinlösung ausgeführt werden.

Es ist auch mit Erfolg²⁾ versucht worden, diese Reaktion zu quantitativen Bestimmungen zu verwerten.

Mc Kay Chace³⁾ geht z. B. zur Citralbestimmung folgendermaßen vor, wobei er annimmt, daß die Intensität der Färbung der Aldehydmenge direkt proportional sei.

Man löst 0,5 g Fuchsin in 100 ccm Wasser, fügt eine Lösung von schwefliger Säure hinzu, die 16 g SO_2 enthält, läßt das Gemisch bis zur Entfärbung stehen und verdünnt es dann durch Hinzufügen von Wasser bis auf einen Liter. Eine solche Lösung kann nun 2 oder 3 Tage unverändert aufbewahrt werden.

Ferner stellt man sich einen 95proz., völlig aldehydfreien Alkohol her.

Schließlich bereitet man sich noch eine 0,1proz. Lösung von Citral in 50gradigem Alkohol.

Diese verschiedenen Lösungen werden sämtlich bei einer Temperatur von 15° hergestellt und auch alle Bestimmungen unter genau gleichen Bedingungen durchgeführt. Ferner empfiehlt es sich besonders, auch während der Versuche ein irgendwie erhebliches Ansteigenlassen der Temperatur zu vermeiden.

Für die Ausführung der Bestimmung verdünnt man 2 g des zu untersuchenden ätherischen Öles mit dem gereinigten Alkohol auf 100 ccm. Dann bringt man 4 ccm einer jeden Lösung in Gefäße von gleicher Beschaffenheit, fügt 20 ccm aldehydfreien Alkohol sowie 20 ccm der fuchsin-schwefligen Säure hinzu und füllt schließlich mit dem Alkohol auf 50 ccm auf. Nachdem nunmehr das Ganze gut durchgemischt worden ist, bringt man die Lösungen auf 10 Minuten in ein 15° warmes Wasserbad und vergleicht die Intensität ihrer Färbungen dann entweder direkt oder mit Hilfe eines Colorimeters.

b) Verhalten gegen Diazobenzolsulfosaure (E. Fischer und Penzoldt⁴⁾)

Man löst reine, kristallisierte Diazobenzolsulfosaure in etwa 60 Teilen kalten Wassers und wenig Natronlauge, fügt die mit verdünntem Alkali vermischte Substanz und einige Körnchen Natriumamalgam zu und läßt die Lösung ruhig stehen. Bei Anwesenheit eines Aldehyds zeigt sich nach 10–20 Minuten eine rotviolette, der reinen Fuchsin ähnliche Färbung. Beim Bittermandelöl ist dieselbe

¹⁾ Pharm. Post 88, 153 (1905)

²⁾ Siehe übrigens Schimmel u. Co., Bericht 1907, S. 123 — Berichte von Route-Bertrand Fils, Grasse 1907, S. 85

³⁾ Am. Soc. 28, 1472 (1906)

⁴⁾ B. 16, 657 (1883) — Petri, Z. physiol. 8, 201 (1884) — Mann, Diss., Gießen 1907, S. 26

noch in der Verdünnung von 1 : 3000 mit voller Sicherheit zu erkennen

Die Probe ist viel empfindlicher, als die Reaktion mit fuchsin-schwefliger Säure

Sie trifft bei allen Aldehyden, welche in alkalischen Lösungen beständig sind, ein

Aceton und Acetessigester liefern unter den gleichen Bedingungen eine dunkelrote Färbung, ohne den charakteristischen violetten Ton

Dasselbe gilt für Phenol, Resorcin und Brenzcatechin, wenn man dafür sorgt, daß dieselben nur bei Gegenwart von überschüssigem Alkali mit der Diazoverbindung zusammentreffen und dadurch verhindert werden, Azofarbstoffe zu bilden

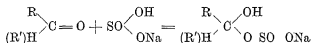
Bemerkenswert ist die Fähigkeit des Traubenzuckers, die beschriebene Aldehydreaktion in besonders schöner Weise zu geben, während er gegen Fuchsin-schweflige Säure indifferent ist

c) Alkoholische Pyrrolösung ist nach Ant. Ihl¹⁾ bei Gegenwart von Salzsäure ein empfindliches Reagens auf Aldehyde, welche meist schon in der Kälte, sicher beim Erwärmen, intensive Rotfärbung liefern

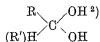
III Additionsreaktionen der Aldehyde

1. Verhalten gegen Sulfite.

Mit sauren schwefligsauren Alkalien und alkalischen Erden vereinigen sich die Aldehyde nach der Gleichung



zu krystallinischen Salzen von sauren Schweflige Säure-O-Estern der zweiwertigen Alkohole



welche namentlich in überschüssiger Bisulfitlösung schwer löslich sind, und sich dadurch zur Erkennung, Abscheidung und Reinigung der Aldehyde eignen. Durch verdünnte Säuren und Soda, besser Baryt, werden die Bisulfitverbindungen leicht rückwärts gespalten²⁾

Hochmolekulare Aldehyde reagieren nur langsam und erfordern einen großen Überschuß an Bisulfitlösung³⁾

¹⁾ Ch. Ztg. 14, 1571 (1890) — Mann, Diss., Gießen 1907, S. 27

²⁾ Knoevenagel, B. 37, 4039, 4060 (1904)

³⁾ Redtenbacher, Ann. 65, 40 (1848) — Bertagnini, Ann. 85, 179, 268 (1853) — Gräff, Ann. 157, 262 (1871) — Bunte, Ann. 170, 311 (1873) — Spaltung durch Natriumtitrat: Freundler und Bunel, C. r. 132, 1338 (1901)

⁴⁾ Berg, Diss., Heidelberg 1905, S. 14

In gleicher Weise addieren die Aldehyde die Bisulfite von Ammonium, primären Basen und Aminosäuren

Andererseits zeigen auch Ketone, welche mindestens ein an die Carbonylgruppe gebundenes Methyl besitzen, diese Additionsfähigkeit¹⁾

Diese Eigenschaft ist namentlich auch bei den α -Diketonen,²⁾ beim Alloxan³⁾ und bei einzelnen cyclischen Ketonen⁴⁾ konstatiert worden, ebenso bei ungesättigten Ketonen,⁵⁾ welche aber an die Doppelbindung addieren — Das Pulegon zeigt normale Ketonreaktion⁶⁾

Auch manche andere Substanzen, welche überhaupt keine aldehydischen Eigenschaften besitzen, können sich mit Alkalibisulfid verbinden, so namentlich ungesättigte Verbindungen, doch sind die so entstehenden Hydrosulfosäuren nur zum Teile wieder so leicht spaltbar wie die entsprechenden Additionsprodukte der Aldehyde⁷⁾ Auch Indol gibt eine Natriumbisulfidverbindung⁸⁾ und ebenso die Azoverbindungen. Siehe S 875

Über die Bisulfidreaktion aromatischer Athylenoxyde siehe S 748

Zur Ausführung der Reaktion wird die betreffende Carbonylverbindung entweder dünn, oder in wenig Alkohol gelöst mit konzentrierter Bisulfidlösung (sp Gcw 133) geschüttelt,⁹⁾ wobei gewöhnlich Erwärmung eintritt. Die Bisulfidlösung soll möglichst wenig freie schwellige Säure enthalten in der sich die meisten Bisulfidverbindungen leicht lösen¹⁰⁾

Vielfach noch geeigneter als Bisulfid- sind neutrale Natriumbisulfidlösungen¹¹⁾

¹⁾ Bei den Ketonen ist diese Fähigkeit indessen nicht allgemein. Siehe Limppricht, Ann 94, 246 (1856) — Grimm, Ann 157, 262 (1871) — Popoff, Ann 186, 286 (1877) — Schramm, B 16, 1683 (1883) — Stewalt, Proc 21 13 78, 84 (1905) — Sor 87 185 (1905)

²⁾ Locquin, Bull (8) 31, 1173 (1904)

³⁾ Pellizzari, Ann 248, 147 (1898) — Piloty und Finkh, Ann 333, 97 (1904)

⁴⁾ Petrenko Kritschenko und Kestner, Russ 35, 406 (1903) — Petrenko Kritschenko, Ann 341, 163 (1905)

⁵⁾ Pinner, B 15 592 (1882) — Ann 290, 123 (1896) — Keip, Ann 290, 123 (1896) — Knoevenagel, Ann 297, 142 (1897) — Labbé, Bull (3), 23 290 (1900) — Harries, B 32, 1326 (1899) — Ann 330, 188 (1903) — Crammian und Silber, B 41, 1932 (1908)

⁶⁾ Baeyer und Henrich, B 28, 652 (1895)

⁷⁾ Credener, Diss, Tübingen 1869 — Valet, Ann 154, 63 (1870) — Messel, Ann 157 15 (1871) — Wieland, Ann 157, 31 (1871) — Müller, B 6, 1442 (1873) — Hofmann, Ann 201, 81 (1880) — Pinner, B 15, 592 (1882) — Looft, B 15, 1538 (1882) — Rosenthal, Ann 233, 37 (1886) — Haymann M 9, 1055 (1888) — Haubner, M 12, 1053 (1891) — Looft, Ann 271, 377 (1892) — Marekwald und Frahn, B 31 1864 (1898) — Tiemann, B 31, 842, 851, 3297 (1898) — Labbe, Bull (3), 21, 756 (1899)

⁸⁾ Hesse, B 32, 2612 (1899)

⁹⁾ Limppricht, Ann 93, 238 (1856)

¹⁰⁾ Coppock, Ch News 96, 225 (1907)

¹¹⁾ Siehe „Methode von Tiemann“, S 666

Über den Nachweis von Aldehyden (und Ketonen) auf Grund der Beschleunigung, welche die Entwicklung des Bildes einer belichteten photographischen Platte nach Zusatz der Carbonylverbindung zu dem aus wässriger Bisulfit Pyrogallol (Hydrochinnon-)Lösung bestehenden Entwickler erfährt, siehe Lumière und Seyewetz, Bull (3), 19 134 (1898)

Über das Isolieren von aromatischen Aldehyden mittels freier schwefliger Säure siehe D R P 154499 (1904)

Quantitative Bestimmung der Aldehyde nach Ripper¹⁾

Auf das Verhalten der Aldehyde gegen Alkalibisulfit hat Ripper eine Methode zur maßanalytischen Bestimmung derselben gegründet

Versetzt man nämlich eine wässrige Aldehydlösung mit einer überschüssigen Menge Alkalibisulfitlösung, deren Gehalt an schwefliger Säure vorher durch Jod ermittelt worden ist, so wird nach kurzer Zeit aller vorhandener Aldehyd an das Alkalibisulfit gebunden sein. Dieses angelagerte saure, schweflige saure Alkali ist durch Jod nicht oxydierbar. Bestimmt man nun die nicht gebundene schweflige Säure, so hat man in der Differenz zwischen der gesamten in der Alkalibisulfitlösung enthaltenen schwefligen Säure und der gebundenen schwefligen Säure ein Maß für die Menge des zu bestimmenden Aldehydes.

Von der zu untersuchenden Aldehydlösung wird eine ungefähr halbrozentige, womöglich wässrige Lösung hergestellt, 25 ccm dieser Aldehydlösung werden in einem ca 150 ccm fassenden Kolbchen zu 50 ccm der Lösung des sauren, schwefligen Kaliums, welche 12 g KHSO_3 im Liter enthält, fließen gelassen. Das Kolbchen stellt man dann für ca $\frac{1}{4}$ Stunde gut verkorkt beiseite. Während dieser Zeit wird der Jodwert von 50 ccm der Alkalibisulfitlösung mit Hilfe einer $\frac{1}{10}$ Jodlösung bestimmt. Dann titriert man mit derselben $\frac{1}{10}$ Jodlösung die Menge der nicht gebundenen schwefligen Säure in der Aldehydlösung zurück. Die Differenz zwischen dem Verbrauche an Jod im ersten und zweiten Falle ergibt den Gehalt an gebundener schwefliger Säure resp. den Gehalt an Aldehyd in 25 ccm der Aldehydlösung.

Der Berechnung der Aldehydmenge A sind zugrunde zu legen M = das Molekulargewicht des betreffenden Aldehyds und J = die Menge Jod, welche der gebundenen schwefligen Säure entspricht (also die Anzahl verbrauchter Kubikzentimeter Jodlösung für die gebundene schweflige Säure multipliziert mit dem Titerwerte der Jodlösung), und zwar nach der Formel

$$A = \frac{J \times \frac{M}{2}}{126.53} = \frac{J \times M}{253.06}$$

¹⁾ M 21, 1079 (1900) — Petienko-Kritschenko, Ann 341, 163 (1905) — Jerusalem, Bioch 12, 365 (1905)

Konzentriertere Lösungen vom Kalumbisulfit auf Aldehydlosungen anzuwenden zu lassen, empfiehlt sich nicht, weil die in größerer Menge gebildete Jodwasserstoffsäure bei der Titration mit Jod störend wirkt.

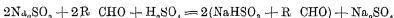
Diese Methode wird in allen Fällen brauchbare Resultate liefern, wo die Aldehyde entweder wasserlöslich sind oder aber mit Hilfe von wenig Alkohol in Lösung gebracht werden können. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß schon in einer relativ schwachen alkoholischen Lösung (z. B. von mehr als 5 Proz.) die Jodstarkereaktion ausbleibt. Da jedoch nur sehr verdünnte Lösungen, wie schon erwähnt, nicht über $\frac{1}{2}$ Proz. Aldehyd enthaltend, zur Anwendung gelangen dürfen, wird man in den meisten Fällen mit einem sehr geringen Alkoholzusatz auskommen.

Die Einstellung der Jodlösung wird am zweckmäßigsten mit Kalumbijodat vorgenommen, welches den Vorzug besitzt, daß seine Lösungen jahrelang unverändert ihren Titel bewahren. Ebenso benutzt man zur Titration nur Jodlösungen, welche große Mengen Jodkalium enthalten, indem zu einer $\frac{1}{10}$ -Jodlösung auf 12 g Jod rund 35 g Jodkalium pro Liter verwendet werden.

Ein ganz ähnliches Verfahren gibt Rocques¹⁾ an.

Methode von Tiemann²⁾

Viele Aldehyde lassen sich quantitativ durch Titration nach der Gleichung



bestimmen. Als Indikator kann Phenolphthalein oder Rosolsäure (ev. auch Lackmus) dienen.

2. Bildung von Aldehydammoniak³⁾

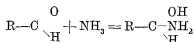
Wenn man Aldehyde der Fettreihe, deren COH-Gruppe an ein primäres Alkoholiadikal gebunden ist, in ätherischer Lösung mit

¹⁾ Journ. Pharm. Chem. (6), 8, 9 (1900) — Ch. News 79, 119 (1900) — Siehe auch Kerp, Arb. Kms. Gesundh. 21, 189 (1904) — Mathieu, Rev. intern. falsif. 17, 43 (1904) — Stewart, Proc. 21, 13 (1905) — Bucheier und Schwalbe, B. 39, 2814 (1906).

²⁾ Tiemann, B. 31, 3315 (1898), 32, 412 (1899) — Kleber, Pharm. Review 22, 94 (1904) — Baugois, Analyst 29, 78 (1904) — Sadtler, Am. Journ. Pharm. 76, 84 (1904) — J. Soc. chem. Ind. 23, 303 (1904) — Roure-Bertrand Fils, B. (1), 10, 68 (1904), (2), 1, 70 (1905) — Seyewetz und Gibello, Bull. (3), 31, 691 (1905) — Seyewetz und Baidin, Bull. (3), 33, 1000 (1905) — Rothmund, M. 26, 1548 (1905) — Am. Soc. 27, 132 (1905) — Borte, Ch. Ztg. 29, 805 (1905) — Schimmel, Bericht f. 1905, S. 51.

³⁾ Liebig, Ann. 14, 133 (1835) — Strecker, Ann. 130, 218 (1864) — Wurtz, C. r. 74, 1361 (1872) — Erlenmeyer und Siegel, Ann. 176, 343 (1875) — Lipp, Ann. 205, 1 (1880), 211, 357 (1882) — Waage, M. 4, 709 (1883).

gasförmigem Ammoniak behandelt, oder in konzentriertes wässriges Ammoniak einträgt, so bilden sich nach der Gleichung



Ammonoalkohole

Dagegen bilden die sekundären und ungesättigten Aldehyde komplizierte, aus mehreren Molekülen Aldehyd unter Wasseraustritt entstehende stickstoffhaltige Kondensationsprodukte

Bei den aromatischen Aldehyden bilden sich aus 2 Molekülen NH_3 mit 3 Molekülen Aldehyd unter Austritt von 3 Molekülen Wasser die sog. Hydramide

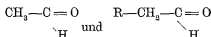
Ammoniak und Ketone Sokoloff und Latschinoff, B 7, 1384 (1874) — E Fischer, B 17, 1788 (1884) — Tomae, Arch 243, 291, 294, 393, 395 (1905) — Arch 244, 641, 643 (1906) — Tomae und Lehl, Arch 244, 653, 664 (1906) — Traube, B 41, 777 (1908) — Tomae, Arch 246, 373 (1908)

Abscheidung von Aldehyden in Form der schwerlöslichen Verbindungen mit naphthionsaurem Natrium oder Barium Erdmann, Ann 247, 325 (1888) — D R P 124229 (1901)

3. Aldolkondensation ¹⁾

Nach Lieben kann man die Aldehyde in drei Gruppen teilen

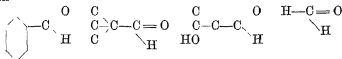
1 Solche, in denen die $\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{H}$ Gruppe an einen primären Rest gebunden ist



2 Sekundäre Aldehyde

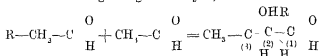


3 Aldehyde, welche die COH-Gruppe entweder an tertiären Kohlenstoff, oder an C und OH, oder an Wasserstoff gebunden enthalten



¹⁾ Lieben, M 4, 11 (1883), 22, 289 (1901) — Franke und Kohn, M 19, 354 (1898) — Franke, M 21, 1122 (1900) — Neef, Ann 318, 100 (1901) — Rosinger, M 22, 545 (1901) — Ann 322, 131 (1902) — Neustädter, M 27, 879 (1906) — Ann 351, 204 (1907) — McLeod, Am 37, 20 (1907)

Die Aldehyde der ersten Gruppe geben Aldole (mit Aldehyden aller Gruppen) und bei energiereicher Einwirkung des Kondensationsmittels meist ungesättigte Aldehyde,



indem sich das in (2) befindliche H mit dem in 3 befindlichen OH als Wasser abspaltet

Damit diese Reaktion möglich ist, muß das Aldol also in (2) ein H-Atom tragen. Die aus Aldehyden der ersten Gruppen mit solchen derselben, oder der dritten Gruppe, genügen diesen Bedingungen stets, die Aldole, die mit Aldehyden der zweiten Gruppe entstehen, nur selten (Propion- mit Isobutyraldehyd) und geben daher meist keine ungesättigten Aldehyde.

Die Aldehyde der zweiten Gruppe besitzen in (2) nur einen Wasserstoff, sie können untereinander wohl Aldole, aber keine ungesättigten Aldehyde bilden.

Die Aldehyde der dritten Gruppe können untereinander weder Aldole noch ungesättigte Aldehyde bilden, wohl aber mit Aldehyden der beiden anderen Gruppen Aldole und mit Aldehyden der ersten Gruppe auch ungesättigte Aldehyde, wobei sie stets nur mit ihrem Aldehydsauerstoff an der Kondensation beteiligt sind (Perkinsche Reaktion).

Für diese Gruppe charakteristisch ist die Reaktion von Cannizzaro¹⁾ (siehe weiter unten).

Die Bildung der Aldole erfolgt in der Weise, daß ein Wasserstoff, welcher an das der COH-Gruppe benachbarte C Atom des einen Aldehydmoleküls gebunden war, an den Aldehydsauerstoff des zweiten Aldehydmoleküls geht, während sich gleichzeitig die freierwerdenden C Valenzen der beiden Aldehyde gegenseitig absättigen.

Als kondensierendes Agens für die Aldolbildung (bei 8—15°) verwendet man Kaliumcarbonatlösung, für die Bildung der ungesättigten Aldehyde entweder auch Kaliumcarbonat, welches bei gewöhnlicher oder mäßig erhöhter Temperatur dauernd einwirkt, oder Natriumacetatlösung (bei 90—150°), ferner Kalilauge, verdünnte Säuren oder saure Salze. Auch einfaches Erhitzen der Aldole führt zur Wasserabspaltung. Kaliumverbindungen wirken energiereicher und lascher als die entsprechenden Natriumverbindungen²⁾.

Die Reaktion von Cannizzaro³⁾ Aldehyde, welche in

¹⁾ Nach Lieben (M 22 398, Ann 1901) sind übrigens wahrscheinlich unter geeigneten Reaktionsbedingungen auch die anderen Gruppen von Aldehyden der Reaktion von Cannizzaro zugänglich.

²⁾ Michael und Kopp, Ann 6 182 (1884).

³⁾ Wohler u. Liebig, Ann 3, 249 (1832), 22, 1 (1837) — Cannizzaro, Ann 88, 129 (1853) — Kaut, Ann 92, 67 (1854) — R. Meyer,

direkter Bindung keinen wasserstoffhaltigen Kohlenstoff besitzen (Gruppe 3 nach der Liebenschen Einteilung), werden durch Alkalien darauf angegriffen, daß gleiche Mengen Alkohol und Säure gebildet werden

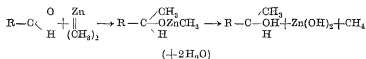
Aromatische Aldehyde schüttelt man mit einer Lösung von 3 Teilen Kaliumhydroxyd in 2 Teilen Wasser und läßt die gebildete Emulsion mehrere Stunden stehen. Das Kaliumsalz der gebildeten Säure kristallisiert aus, der entstandene Alkohol wird ausgeathert oder mit Wasserdampf übergetrieben und von anhaftendem Aldehyd mit Bisulfitlösung¹⁾ befreit

Bei den Aldehyden der Fettreihe usw. ist im allgemeinen (Formaldehyd, Furaldehyd²⁾ und Bromisobutyraldehyd³⁾, Formisobutyraldehyd⁴⁾ usw.) der Reaktionsverlauf der gleiche. Einzelne Aldehyde indes (Isobutyraldehyd⁵⁾) liefern neben der entsprechenden Säure den Alkohol des zugehörigen Aldols, also ein Glykol⁶⁾ — Zur Erklärung dieser Reaktionen siehe Claisen, B 20, 646 (1887) — Kohn, M 19, 16 (1898) — Franke, M 21, 1122 (1900) — Lieben, M 22, 298 (1901) — Raikow und Raschtanow, Ost Ch Ztg 5, 169 (1902)

Über die Einwirkung von Aluminiumalkoholaten auf aliphatische Aldehyde siehe Tschitschenko, C 1906, II, 1309, 1552

4 Verhalten gegen Zinkalkyl⁷⁾

Mit Zinkmethyl und Zinkäthyl reagieren alle Aldehyde derart, daß 1 Molekül Zinkalkyl addiert wird. Auf Zusatz von Wasser entstehen daraus sekundäre Alkohole



B 14, 2394 (1891) — Claisen, B 20, 646 (1887) — Franke, M 21, 1122 (1900) — Lieben, M 22, 302, 308 (1901) — Auerbach, B 38, 2833 (1905) — H u A Euler, B 38, 2551 (1905) — B 39, 36 (1906) — Neustädter, Ann 351, 295 (1907)

¹⁾ Siehe hierzu Meisenheimer, B 41, 1420 (1908)

²⁾ Weissely, M 21, 216 (1900), 22, 66 (1901)

³⁾ Schiff, Ann 239, 374 (1887) — 261, 254 (1891) — Wissel und Tollens, Ann 272, 291 (1893)

⁴⁾ Franke, M 21, 1122 (1900)

⁵⁾ Obigens gibt nach Lederer, M 22, 536 (1901) der Isobutyraldehyd beim Erwärmen mit wässriger Barytlösung unter Druck quantitativ die Cannizzaro'sche Reaktion

Andererseits zeigen die drei Oxybenzaldehyde die Reaktion nicht, und bei den Nitrobenzaldehyden ist der Reaktionsverlauf ein anomaler. J Maier, B 34, 4132 (1901) — Raikow und Raschtanow, Ost Ch Ztg 5, 169 (1902)

⁶⁾ Fossek, M 4, 663 (1883)

⁷⁾ Wagner, Ann 181, 261 (1876) — B 14, 2556 (1881), B 10, 714 (1877) — Russ 16, 283 (1884)

Die höheren Zinkalkyle bewirken Reduktion der Aldehyde zu den entsprechenden Alkoholen ¹⁾ Bei den chlorierten Aldehyden erfolgt diese Reduktion schon durch Zinkäthyl ²⁾

Zur Ausführung der Reaktion kann man nach Granichstaden und Weiner ³⁾ folgendermaßen verfahren

Ein weithalsiger Kolben ist einerseits mit einem Kühler verbunden, dessen Fortsetzung ein absteigendes Rohr zum Auffangen des Gases in einer pneumatischen Wanne bildet. Ferner führt ein Rohr in den Kolben, um den Apparat mit Kohlendioxyd, das vorher mit Phosphorpentoxyd getrocknet wird, füllen zu können. Zur Eintragung des Zinkäthyls, welches in Röhrchen eingeschmolzen gewogen wird, dient ein Vorstoß, in welchen das Röhrchen mittels eines Korkes luftdicht eingesetzt wird. Die vorher angefeilte Spitze desselben reicht in eine Drahtschlinge, die durch einen seitlichen Rohransatz geführt wird. Durch Anziehen des herausragenden Drahtendes gelingt es, die Röhrspitze abzubringen und so das Zinkäthyl in den geschlossenen und mit Kohlendioxyd gefüllten Apparat einzuführen. Der Kolb mit der entleerten Röhre wird rasch durch einen anderen mit gebogenem Tropftrichter ersetzt, durch welchen man zuerst die in Reaktion zu bringende Flüssigkeit und später das zur Zersetzung des additionellen Zwischenproduktes notwendige Wasser eintropfen läßt.

Das Ende der Reaktion wird gewöhnlich daran erkannt, daß beim Einblasen von Luft in den Kolben keine Nebel mehr bemerkt werden können, doch ist es besser, nach dem Eintreten dieses Momentes den Kolben noch einige Zeit lang stehen zu lassen und dann erst die Zersetzung vorzunehmen. Zu dem durch kaltes Wasser abzukühlenden Reaktionsprodukte muß entweder viel Wasser mit einem Male zugesetzt werden, oder das Reaktionsprodukt muß allmählich in kaltes Wasser gegossen werden. Letzteres ist zu empfehlen, wenn das Reaktionsprodukt nicht ganz dickflüssig ist.

Das Verhalten zu den Zinkalkylen ist ganz besonders charakteristisch, denn dasselbe ist eine für alle Aldehyde ganz allgemeine eigentümliche Reaktion, die weder den isomeren Oxyden der zweiwertigen Radikale ⁴⁾ noch den Ketonen zukommt (Wagner).

Die Reaktion verläuft bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam, im Verlaufe von Tagen, selbst Wochen, so daß man gut tut, durch geeignetes Anwärmen den Vorgang zu beschleunigen.

5. Reaktion von Angeli und Rimini ⁵⁾ (Nitroxyreaktion)

Die Salze der sog. Nitrohydroxylaminsäure zerfallen leicht in salpetrige Säure und den Rest NOH (Nitroxy).

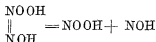
¹⁾ Wagner, Russ 16, 283 (1884)

²⁾ Guizzardi Thurniaekh, Ann 210, 63 (1881) — B 14, 2759 (1881) — B 15, 2619 (1882) — Ann 213, 369 (1882), 223, 149, 166 (1883)

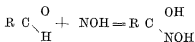
³⁾ M 22, 316 (1901)

⁴⁾ Siehe S 749

⁵⁾ Angeli, Gazz 26, II, 17 (1896) — Ch Ztg 20, 176 (1896) — Atti Lincei (5), 5 120 (1896) — B 29, 1884 (1896) — Gazz 27, II, 337 (1897)

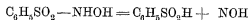


der von Aldehyden und Dialdehyden (Glyoxal)¹⁾ unter Bildung einer Hydroxamsäure addiert wird (Angeli)



Die Reaktion verläuft quantitativ und die entstandenen Hydroxamsäuren sind leicht mittels der Eisenreaktion nachzuweisen, aber die gleichzeitig gebildete salpetrige Säure wirkt in saurer Lösung zerstörend auf die Reaktionsprodukte.

Man verwendet daher zweckmäßig zur Ausführung der Nitroxylreaktion die von Piloty²⁾ entdeckte Benzsulphydroxamsäure, welche in gleicher Weise auf Aldehyde einwirkt, indem sie nach der Gleichung



in Nitroxyl und Benzsulfonsäure zerfällt (Rimini)

Darstellung der Benzsulphydroxamsäure³⁾

Zur Darstellung dieser Substanz bereitet man sich eine Hydroxylaminlösung, nach der Vorschrift von Wohl⁴⁾, indem man 130 g Hydroxylaminchlorhydrat in 45 ccm Wasser heiß löst und dazu eine Lösung von 42,5 g Natrium in 600 ccm absolutem Alkohol, bevor dieselbe erkaltet ist, in langsamem Strome so einfließen läßt, daß kein Aufkochen eintritt, und nach dem Erkalten vom ausgeschiedenen Chlornatrium filtriert. Diese Lösung verdünnt man mit weiteren 600 ccm Alkohol und trägt allmählich unter Umschütteln 100 g Benzsulfochlorid ein, wobei etwas Gasentwicklung und ziemlich starke Erwärmung auftritt. Ohne Rücksicht auf etwa ausgeschiedenes Hydroxylaminchlorhydrat wird der Alkohol auf dem Wasserbade verjagt. Außer salzsaurem Salz enthält der Rückstand hauptsächlich benzsulfo-saures Hydroxylamin und Benzsulphydroxamsäure. Zur Isolierung der letzteren wird der weiße Kristallbrei dreimal mit je

— Angeli und Angelico, Gazz. 30, I, 593 (1900) — Atti Lincei (5), 9, II, 44 (1900), 10, I, 164 (1901) — Angelico und Fanais, Gazz. 31, (II), 15 (1901) — Rimini, Gazz. 31, (II), 54 (1901) — Angeli, Angelico und Scurti, Atti Lincei (5), 11, I, 555 (1902) — Angeli und Angelico, Gazz. 33, (II), 239 (1903) — Velardi, Soc. chim. di Roma, 24 April (1904) — Gazz. 34, (2), 66 (1904) — Angeli, Memorie Acc. Linc. 5, 107 (1905) — Ciamician und Silber, B. 40, 2422 (1907) — Ciassa, Atti Lincei (5), 16, II, 199 (1907) — Paolini, Gazz. 37, II, 87 (1907) — Ciamician, B. 41, 1073 (1908) — Ciamician und Silber, B. 41, 1930, 1932 (1908)

¹⁾ Mit Nitrosoprodukten entstehen Nitrosohydroxylamine, mit sekundären Aminen Tetrazone. Angeli und Angelico, Gazz. 33, (2), 239 (1903)

²⁾ B. 29, 1559 (1896)

³⁾ Wohl, B. 26, 730 (1893) — Siehe auch S. 636

200 cem absoluten Athers durchgerührt und filtriert. Nach dem Verjagen des Athers bleibt eine farblose, blättrig-kristallinische Masse zurück, welche meist ein scharfer Geruch anhaftet. Diesen verdankt die Substanz geringen Mengen einer Verunreinigung, von der sie leicht durch Waschen mit Chloroform auf dem Tonteller befreit werden kann. Einmal aus Wasser umkristallisiert ist die Substanz völlig rein. Die Ausbeute beträgt auf Benzolsulfochlorid bezogen ca. 75 Proz. der Theorie.

Die Säure kristallisiert aus Wasser in dicken dreieckigen Tafeln, deren Ecken abgestumpft sind, oder in kompakten prismatischen Kristallen mit scharf ausgebildeten Endpyramiden. Beim Stehen der wässrigen Lösung tritt unter Entwicklung von salpetriger Säure und Bildung von Dibenzsulfohydroxamsäure Zersetzung ein, während die trockene Substanz völlig haltbar ist. Sie löst sich leicht in Alkohol, Ather, Essigester, Aceton, leicht auch in warmem, schwerer in kaltem Wasser, sehr schwer in Toluol, Benzol, Chloroform usw. Im Geruch ist recht schwach und erinnert an denjenigen der aromatischen Mercaptane. Sie schmilzt nicht scharf gegen 126° und zersetzt sich bei wenig höherer Temperatur unter lebhafter Gasentwicklung.

Ausführung der Reaktion ¹⁾

Man löst in einem Kochkolben 1 Molekul Aldehyd in wenig reinem Alkohol, fügt 2 Moleküle Kalilauge (doppelt normal) hinzu und trägt unter Schütteln 1 Molekul Pilotyscher Säure ein. Es darf dabei keine Gasentwicklung stattfinden. Wenn klare Lösung eingetriten ist, fügt man noch 1 Molekul Kalilauge hinzu. Man läßt $\frac{1}{2}$ Stunde stehen, destilliert den Alkohol ab, läßt einkalten und neutralisiert mit verdünnter Essigsäure, filtriert und fällt die gebildete Hydroxamsäure mit Kupferacetat.

NO

Das blaue oder grüne Kupfersalz $R-C \begin{matrix} \text{Cu} \\ \text{O} \end{matrix}$ wird gut mit

Wasser und Aceton oder Ather gewaschen, in wenig Wasser suspendiert und mit verdünnter Salzsäure versetzt, bis das Salz fast vollständig zersetzt (gelöst) ist. Dann filtriert man und schüttelt wiederholt mit Ather aus. Die nach dem Abdunsten des Lösungsmittels zurückbleibende Hydroxamsäure wird am besten durch Lösen in Aceton und Schütteln mit Tierkohle gereinigt.

In vielen Fällen kann man die Hydroxamsäure, ohne das Kupfersalz abscheiden zu müssen, aus dem Reaktionsprodukte durch Übersättigen mit verdünnter Schwefelsäure (Indikator Methylorange) nahezu rein ausfällen.

Die Hydroxamsäuren werden in saurer und neutraler Lösung durch Eisenchlorid intensiv rot gefärbt.

¹⁾ Siehe auch Ciamician und Silber, B. 40, 2422 (1907).

Kocht man die Hydroxamsäuren mehrere Stunden mit 20 proz Schwefelsäure, so werden sie hydrolysiert, und man erhält die dem Aldehyd entsprechende Säure ¹⁾

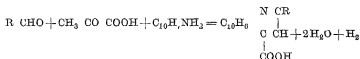
Orthonitrobenzaldehyd und Orthonitropiperonal zeigen die Nitroxyreaktion nicht, ²⁾ ebenso wenig Salicylaldehyd, Hehcin, Glucose, Lactose, Opiansäure und Pyridaldehyd ³⁾

Die Angelische Reaktion hat sich in vielen Fällen, wesentlich auch zum Isolieren und Bestimmen von Aldehyden neben Ketonen sehr bewährt. Zur quantitativen Bestimmung des Aldehyds wird das gut gewaschene Kupfersalz der Hydroxamsäure gewogen (Ciamician, B 41, 1079 (1908))

IV Kondensationsreaktionen

a) Die Doebnersche Reaktion ⁴⁾

Wenn irgendein Aldehyd (1 Mol) mit Brenztraubensäure (1 Mol) und β -Naphthylamin (1 Mol) in alkoholischer oder ätherischer Lösung zusammentrifft, so findet stets Bildung von α -Alkyl- β -naphthochinoninsäure statt, entsprechend der Gleichung



Die Reaktion geht besonders in ätherischer Lösung, schon in der Kälte, vor sich, wird aber durch Waamezufuhr beschleunigt. Es ist zweckmäßig, folgende Vorschrift zu befolgen:

Brenztraubensäure und der betreffende Aldehyd (je 1 Mol) mit einem geringen Überschuß des letzteren — bzw. eine hinreichende Menge des auf einen Aldehyd zu prüfenden Öles — werden in absolutem Alkohol gelöst, zu der Mischung wird β -Naphthylamin (1 Mol), ebenfalls in absolutem Alkohol gelöst, hinzugegeben, und die Mischung etwa 3 Stunden am Rückflußkühler im Wasserbad erhitzt.

Nach dem Erkalten scheidet sich die α -Alkyl- β -naphthochinoninsäure, welche das in dem Aldehyd, R CHO, vorhandene Radikal enthält, in kristallinischem Zustande aus und wird durch Auswaschen mit Äther gereinigt. Nur in wenigen Fällen erwies es sich als erforderlich, die Säure durch Lösen in Ammoniak von indifferenten Nebenprodukten zu trennen und aus der filtrierten ammoniakalischen Lösung wieder durch Neutralisieren mit einer Säure abzuscheiden.

¹⁾ Angeli, Mem. Acc. Linc. 5, 107 (1905) — Ciamician, B 41, 1075 (1908).

²⁾ Angeli, Privatmitteilung an Ciamician und Silber, B 35, 1996 (1902) — Methylindolaldehyd reagiert auch nicht. Plancher und Ponté Atti, Linc. 16, (1) 130 (1907).

³⁾ Angeli und Angelico, Gazz. 33, (II), 245 (1903).

⁴⁾ B 27, 352 (1894) — Über den Mechanismus dieser Reaktion siehe Simon und Mauguin, C r 144, 1275 (1907).

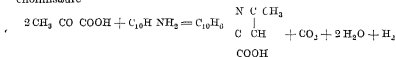
Die α -Alkyl- β -naphthocinchoninsäuren sind in Wasser, absolutem Alkohol und Äther sehr schwer löslich, leichter in heißem Weingeist und lassen sich daraus leicht umkristallisieren. Besonders gut kristallisieren sie aus einer heißen Mischung von Alkohol und konzentrierter Salzsäure als salzsaure Salze aus, letztere besitzen meist citronengelbe bis orangegelbe Farbe und geben beim Kochen mit Wasser und auch beim Erhitzen auf etwa 120° ihre Salzsäure ab.

Die Schmelzpunkte der α -Alkyl- β -naphthocinchoninsäuren liegen meist zwischen 200 und 300° und sind für die einzelnen Aldehyde charakteristisch. Ein weiteres Kennzeichen bilden die Schmelzpunkte der aus den Säuren durch Erhitzen unter Abspaltung von Kohlendioxyd entstehenden α -Alkyl- β -naphthochinoline

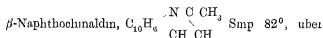


welche größtenteils gut kristallisieren und durch die Bildung gelber roter Bichromate als Chinolinbasen kenntlich sind. Nur wenige der Basen besitzen obige Beschaffenheit.

Bei Ausführung der erwähnten Reaktion ist zu berücksichtigen, daß bei Abwesenheit von Aldehyden die Brenztraubensäure allein unter partieller Spaltung in Acetaldehyd und Kohlensäure mit dem β -Naphthylamin reagiert unter Bildung der ϵ -Methyl- β -naphthocinchoninsäure



Letztere Säure kristallisiert mit 1 Mol Kristallwasser¹⁾, das schon bei längerem Stehen im Exsiccator abgegeben wird, in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkte 310° und geht beim Erhitzen in



Sind aber andere Aldehyde als Acetaldehyd in hinreichender Menge zugegen, so findet die Bildung der Methyl- β -naphthocinchoninsäure nicht statt, vielmehr entstehen dann nur die Säuren, welche das in dem betreffenden Aldehyde enthaltene Alkoholradikal in ϵ -Stellung enthalten.

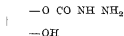
Die genannte Reaktion ist ausschließlich den Aldehyden eigentümlich, und tritt nicht bei den anderen Körpergruppen, die ebenfalls die Carbonylgruppe enthalten — den Ketonen, Lactonen und den Aldehyden zweibasischer Säuren — ein. Wird z. B. ein Keton mit Brenztraubensäure und β -Naphthylamin in Reaktion gebracht,

¹⁾ Wegscheider, M 17, 114 (1896)

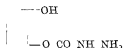
so wirken allein die beiden letzteren Reagenzien unter Bildung der *o*-Methyl- β -naphthocinchoninsäure aufeinander ein ^{1) 2)} — Es reagieren auch manche Aldehyde (Pyrrolaldehyd, *o*-Nitrobenzaldehyd), welche die Reaktion von Angeli nicht zeigen ³⁾

b) Die Reaktion von Einhorn ⁴⁾

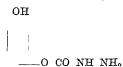
Brenzcatechinkohlensäurehydrazid



Smp 164—165°, Resorcin-kohlensäurehydrazid



Smp 160° und Hydrochinon-kohlensäurehydrazid



Smp 174° sind nach Einhorn spezifische Aldehydreagenzien, welche gegenüber ähnlichen Verbindungen die wertvolle Eigenschaft besitzen, sich in Alkalien zu lösen und mit Säuren wieder unzersezt auszufallen

Darstellung der Kohlensäurehydrazide

a) Brenzcatechinkohlensäurehydrazid Man schüttelt eine gut gekühlte, wässrige Lösung von 73.8 g Brenzcatechin und 53.3 g Atznatron mit einer 66 g Phosgen enthaltenden, etwa 20proz Phosgen-Toluollösung durch, wobei sich sofort etwa 47 g Brenzcatechincarbonat abscheiden, die man abfiltriert, während beim Destillieren der Toluollösung noch weitere 25 g gewonnen werden

Zu einer alkoholischen Lösung von je 5 g Carbonat fugt man die 1.9 g Base entsprechende Menge der nach Curtius und Schultz ⁵⁾ erhältlichen, bei 105—117° destillierenden wässrigen Hydrazinlösung, nach dem Versetzen mit Alkohol, unter Kühlen in einer Kältemischung. Dabei erwärmt sich die Flüssigkeit und entsteht schließ-

¹⁾ Wegscheider, M 17, 114 (1896)

²⁾ Andererseits kann es vorkommen, daß eine sehr reaktive Aldehydsäure direkt und ausschließlich mit dem β -Naphthylamin reagiert Liebermann, B 29 174 (1896)

³⁾ Ciussi Atti Lincei (5), 16, II 100 (1907)

⁴⁾ Ann 300, 135 (1898), 317, 190 (1901)

⁵⁾ J pr (2), 42, 522 (1890)

lich zu einem Krystallbrei, den man absaugt, und mit absolutem Alkohol auskocht

Es hinterbleibt dann reines Hydrazid, das aus sehr verdünntem Alkohol in weißen Nadeln krystallisiert Smp 165°

β) Resorcinkohlensäurehydrazid In eine mit Eis gekühlte Auflösung von 30 g Resorcin in 250 g Pyridin trägt man unter häufigem Umschütteln 25 g Phosgen in Lösung ein, wobei sich eine gelatinöse gelb rötliche Masse abscheidet, die man nach etwa $\frac{1}{2}$ Stunde in Wasser schüttet. So erhält man das Resorcincarboxat als amorphes, feines, weißes Pulver, das man abfiltriert, mit verdünnter Salzsäure und Wasser wäscht und dann auf Ton trocknet

10 Teile gut getrocknetes und gepulvertes Carbonat suspendiert man in absolutem Alkohol und fügt unter Eiskühlung eine konzentrierte alkoholische Lösung von 4 Teilen Hydrazinhydrat hinzu. Die anfangs heftige Reaktion wird auf dem Wasserbade zu Ende geführt und die Masse, sobald vollständige Lösung erfolgt ist, schnell unter Eiskühlung zur Krystallisation gebracht. Durch Einengen der alkoholischen Mutterlauge erhält man weitere Mengen des Hydrazids. Weiße Nadeln (aus verdünntem Alkohol) Smp 160°

γ) Hydrochinonkohlensäurehydrazid Das Carbonat wird genau so wie beim Resorcin angegeben, bereitet, als unlösliches rotgelbes Pulver erhalten. Je 5 g desselben werden mit Benzol durchtränkt, mit einer alkoholischen Lösung von 2 g Hydrazin versetzt, und einige Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Dann kocht man die Reaktionsmasse mit viel Alkohol aus, der unangegriffenes Carbonat ungelöst läßt, und erhält so das Hydrazid als krystallinisches, weißes Pulver vom Smp 168°

Darstellung der Kondensationsprodukte mit Aldehyden

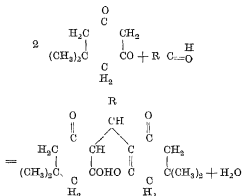
Dieselben werden leicht erhalten, wenn man zu der verdünnten alkoholischen Hydrazidlösung die molekulare Menge Aldehyd gibt und unter Umschütteln auf dem Wasserbade erwärmt, dann nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt, oder, falls alsdann keine Fällung eintritt, stark eindampft

Unter gleichen Versuchsbedingungen reagierten Ketone durchaus nicht mit den Kohlensäurehydraziden, wendet man indessen Kondensationsmittel (Eisessig, Chlorzink) an, so läßt sich mit gewissen Arylmethylketonen eine Reaktion erzwingen

c) Kondensation der Aldehyde mit Dimethylhydroresorcin

Bei dieser von Voiland¹⁾ aufgefundenen Reaktion verbindet sich 1 Mol Aldehyd mit 2 Mol Dimethylhydroresorcin unter Austritt eines Molekuls Wasser

¹⁾ Ann 294, 232 (1897) — Kalkow, Diss, Halle 1897 — B 30, 1801 (1897) — Stäuss, Diss, Halle 1899 — Volkholz, Diss, Halle 1902 — Neumann Diss, Leipzig 1906



Die Reaktion verläuft ohne Anwendung eines Kondensationsmittels in der wässrigen oder alkoholischen Lösung schon bei Zimmertemperatur außerordentlich glatt. Gelindes Erwärmen beschleunigt im allgemeinen die Abscheidung des Kondensationsproduktes. Es entstehen gut krystallisierende Verbindungen aus aliphatischen und aromatischen Aldehyden, die Alkyldenbisdimethylhydroresorcine.

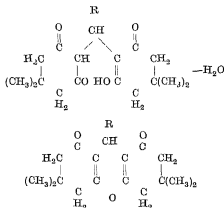
Von den Hydroresorcinen eignet sich das Dimethylhydroresorcin besonders als Aldehydreagens, weil es leicht und in guter Ausbeute aus Mesityloxyd und Malonsäureester dargestellt werden kann und im Gegensatz zum Hydroresorcin selbst auch bei langem Aufbewahren vollständig unverändert bleibt. Es ist ferner im Gegensatz zu den übrigen Hydroresorcinen gegen Säuren und Alkalien beständig, eine Eigenschaft, die sich auch den Alkyldenderivaten mitteilt.

Die Alkyldenbisdimethylhydroresorcine sind Säuren, sie kennzeichnen sich durch ihre Löslichkeit in Soda und durch die Färbungen, die ihre alkoholischen Lösungen als Ketoenole mit Eisenchlorid hervorrufen. Ihre Schmelzpunkte sind oft nicht ganz scharf, da die Verbindungen beim Erhitzen teilweise in die Anhydride übergehen.

Die Umwandlung in die Anhydride vollzieht sich mit verschiedener Leichtigkeit bei Behandlung der Säuren mit wasserentziehenden Mitteln. Während einige Kondensationsprodukte schon bei fortgesetztem Kochen mit Alkohol oder Schwefelsäure und Alkohol in die Anhydride übergehen, wie die Acet-, Propion- und Benzaldehydverbindungen, erfolgt bei anderen dieser Übergang erst durch Erhitzen mit Eisessig oder Essigsäureanhydrid. Auch durch Einwirkung von Dimethylhydroresorcin auf den Aldehyd bei Gegenwart von Eisessig oder auch von verdünnten Mineralsäuren gelangt man direkt zu dem Anhydrid.

Sahcylaldehyd und o-Chlorbenzaldehyd geben direkt Anhydride.

Die Anhydrierung erfolgt am Ketoenol-Hydroxyl.



Von den Säureverbindungen unterscheiden sich die Anhydride durch ihre Unlöslichkeit in Soda und ihr indifferentes Verhalten gegen Eisenchlorid. Ihre Schmelzpunkte liegen teils höher, teils tiefer als die der Säureverbindungen.

Vor den meisten anderen bisher bekannten Aldehydreagenzien hat das Dimethylhydroresorcin den Vorzug, daß es mit Ketonen im allgemeinen keine Kondensationsprodukte liefert.

Diacetyl und Isatin geben indessen ebenfalls Kondensationsprodukte, wenn man die Komponenten unter Essigsäurezusatz erhitzt ¹⁾

Darstellung von Dimethylhydroresorcin ²⁾

Man löst 23 g metallisches Natrium in 375 ccm absolutem Alkohol, gibt zu der Lösung 170 g Malonester und 100 g rektifiziertes Mesityloxyd und kocht 2 Stunden unter Rückfluß. Das Gemenge versetzt man sodann mit 700 g 18proz. Kalilauge (sp. Gew. 1.157) und kocht weitere 6 Stunden.

Zu der noch warmen Masse fügt man verdünnte Salzsäure (sp. Gew. 1.055) bis zur Reaktion auf Lackmus und destilliert den Alkohol ab, wobei sich zuweilen unter Kohlendioxydentwicklung etwas Harz abscheidet, besonders wenn das Mesityloxyd nicht frisch destilliert ist. Die dunkelbraune, jetzt wieder alkalisch reagierende Flüssigkeit, wird sodann zur Entfärbung mit Tierkohle geschüttelt. Setzt man nun, unter weiterem Erhitzen, wiederum verdünnte Salzsäure hinzu bis zur Reaktion auf Methylorange, so fällt das Dimethylhydroresorcin aus. Man läßt bis zum völligen Erkalten stehen. Beim Aufkochen des Filtrates scheidet sich noch ein Teil des Körpers aus. Ausbeute etwa 120 g.

¹⁾ Neumann, Diss., Leipzig 1906, S. 53

²⁾ Volkholz, Diss., Halle 1902, S. 12

d) Weitere Aldehydreaktionen

Einwirkung von Phosphortrichlorid (Bildung von Oxyphosphinsäuren) siehe Fosseck, B 17, 204 (1884), — M 5, 627 (1884), 7, 20 (1886)

Reaktion mit Resorcin (Michael und Ryder¹⁾) Einige Tropfen der flüssigen Substanz, oder eine konzentrierte alkoholische Lösung derselben werden mit einer alkoholischen Lösung von Resorcin und einer Spur Salzsäure versetzt und eine Minute lang gekocht

Wenn man nun das Produkt in Wasser gießt und ein Niederschlag entsteht, so enthält die untersuchte Substanz die Aldehydgruppe

Die Resorcinlösung soll aus 1 Teil Resorcin und 2 Teilen absolutem Alkohol bestehen, denen man 2 Tropfen konzentrierte Salzsäure zufügt

Oftmals tritt die Reaktion schon beim Stehen in der Kälte ein, und es scheidet sich auch ohne Wasserzusatz ein Harz aus

Bei der Opiansäure²⁾ versagt die Reaktion

Reaktion mit Dithiocarbaminsäureestern (Thiohiazolbildung) Busch, J pr (2), 60 25 (1899)

Spektroskopische Unterscheidung von Aldehyden und Ketonen auf Grund der Reaktion mit Hamoglobin Bruylants, Bull Acad roy Belg 1907, 217

Zweiter Abschnitt

Quantitative Bestimmung der Carbonylgruppe.

1. Methode von Hugo Strache³⁾

Diese Methode beruht auf der Einwirkung von überschüssigem Phenylhydrazin auf Aldehyde und Ketone und der quantitativen Ermittlung des Überschusses der Base durch Oxydation des Hydrazins mit siedender Fehlingscher Lösung, welche allen Stickstoff, auch aus etwa mit gebildeten Hydraziden, freimacht, das entstandene Hydrazon aber nicht angreift



Die Fehlingsche Lösung wird durch Mischen gleicher Volume einer Kupfervitriollösung, welche 70 g kristallisiertes Kupfersulfat im Liter enthält, mit alkalischer Seignettesalzlösung (350 g Seignettesalz und 260 g Kaliumhydroxyd im Liter) hergestellt

¹⁾ Vgl Baeyer, B 5, 338 (1872) — B 19, 1389 (1881) — Am 9, 134 (1887) — Michael, Am 5, 338 (1883) — Michael und Comey, Am 5, 349 (1883)

²⁾ Wegscheider M 17, 113 (1896)

³⁾ M 12, 524 (1891) — M 18, 299 (1892) — Benedikt und Strache, M 14, 270 (1893) — Jolles, Ost Apoth-Ztg 80, 198 (1892) — Kitt, Ch Ztg 22, 338 (1898)

Man hat außerdem eine 10proz. Lösung von essigsaurem Natrium und eine ca 5proz. Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin vorrätig

Ausführung des Versuches

Die zu untersuchende Substanz (0.1—0.5 g) wird in einem mit Marke versehenen 100 ccm-Kolben mit einer genau abgemessenen Menge der Hydrazinlösung und deren $1\frac{1}{2}$ -facher Menge essigsauren Natriums und Wasser auf etwa 50 ccm gebracht und $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt

Nach dem Erkalten füllt man bis zur Marke, schüttelt um, hebt 50 ccm der Flüssigkeit heraus und bringt dieselbe in den Hahntrichter des weiter unten beschriebenen Apparates (Fig. 210)

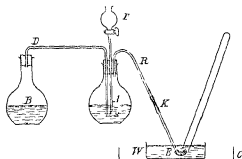


Fig. 210

Die Menge des Hydrazinsalzes, welches man in einer Burette abmißt, ist womöglich so zu wählen, daß 15—30 ccm Stickstoff entwickelt werden

200 ccm der Fehling'schen Lösung werden nun in einem etwa $\frac{3}{4}$ —1 Liter fassenden Kolben A zum Sieden erhitzt und aus dem Kolben B ein heftiger Strom von Wasserdampf eingeleitet,

um das durch die Ausscheidung des Kupferoxyduls bedingte, lastige Stoßen zu vermeiden

Sobald dem Entbindungsrohre R ein starker Dampfstrom entweicht, wird dasselbe, dessen unterer Teil mit dem oberen durch den kurzen Kautschukschlauch K verbunden ist, unter Wasser in die Wanne W gebracht. Das umgebogene Ende E des Glasrohres ist mit einem Kautschukschlauche überzogen

Man setzt das Kochen fort, bis alle Luft aus dem Apparate durch Wasserdampf verdrängt ist

Damit dies rasch geschehe, sollen die Rohre D und R nicht weiter als bis zum Rande in die entsprechenden Pfropfen eingesteckt sein. Trotzdem bleibt es aber unmöglich, in absehbarer Zeit die Luft vollkommen zu verdrängen, wenn daher in einer aufgesetzten Meßröhre die aufsteigenden Blasen bis auf einen verschwindend kleinen Rest kondensiert werden, ermittelt man den Wirkungswert der Phenylhydrazinlösung für den Apparat und legt den so gefundenen Wert statt des theoretischen der Rechnung zugrunde

Titerstellung der Phenylhydrazinlösung

Da 1 g salzsaures Phenylhydrazin rund 155 ccm Stickstoff entwickelt, benutzt man hierzu 10 ccm der 5proz. Lösung, die auf

100 ccm mit Wasser verdünnt, mit Natriumacetatlosung versetzt werden usw., wie weiter oben für die Darstellung des Hydrazons angegeben wurde

Nach dem Aufsetzen des Meßrohres kann nun die Phenylhydrazin haltende Lösung durch den Tropftrichter T, dessen Rohr vor der Zusammenstellung des Apparates mit Wasser gefüllt worden ist, eingelassen werden

Das Trichterrohr ist am unteren Ende S ausgezogen und hakenförmig gekrümmt, um das Aufsteigen von Gasblasen in dasselbe zu vermeiden

War die einfließende Lösung kalt, so darf sie nicht zu rasch eingelassen werden, da sonst durch die plötzliche Abkühlung das Speisewasser zurücksteigen könnte

Der Trichter wird zweimal mit heißem Wasser ausgespült

Bei genügend starkem Kochen erfolgt die Abspaltung und Verdrängung des Stickstoffs bis auf die wieder nicht zum Verschwinden zu bringenden kleinen Bläschen so rasch, daß die ganze Operation nur 2—3 Minuten beansprucht

Das Meßrohr wird nun in kaltes Wasser gebracht. Um es bequem aus der Wanne, deren Inhalt sich durch den Dampf betrachten erhitzt hat, nehmen zu können, verdrängt man nach dem Herausheben des Rohres R das Wasser der Wanne durch zugeschnittenes, kaltes. Die flache Tasse C nimmt das überlaufende, warme Wasser auf

Nach Beendigung der Titerstellung wird sofort der eigentliche Versuch, eventuell noch ein zweiter und dritter durchgeführt

200 ccm Fehlingscher Lösung reichen vollständig aus, um 150 ccm Stickstoff freizumachen, also bequem für drei bis vier Carbonylbestimmungen

In dem Meßrohre, auf dessen Wassersäule ein Tropfen des durch die Reaktion gebildeten Benzols schwimmt, läßt man nun noch mittels einer unten umgebogenen Pipette einige Tropfen Benzol aufsteigen und heßt nach einiger Zeit in üblicher Weise ab

Die Reduktion des Volumens auf 0° und 760 mm geschieht dann unter Berücksichtigung der Tension des Benzoldampfes, vermehrt um die Tension des Wasserdampfes, entsprechend folgender Tabelle

Temperatur C°	Tension Benzol + Wasser mm	Temperatur C°	Tension Benzol + Wasser mm
15	72.7	21	98.8
16	76.8	22	103.9
17	80.9	23	109.1
18	85.2	24	114.3
19	89.3	25	119.7
20	93.7		

Wegen der hohen Tension des Benzoldampfes und der immer hin nicht absoluten Genauigkeit obiger zum Teil durch Interpolation

aus den Regnaultschen Zahlen erhaltenen Tabelle empfiehlt es sich nach Benedikt und Strache¹⁾, das Benzol vor der Messung zu

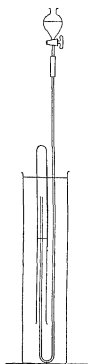


Fig. 211

schlimmeren. Man bringt zu diesem Zwecke in einen engen, ganz mit Wasser gefüllten Zylinder (siehe Fig. 211), welcher nahezu dieselbe Höhe hat wie das Meßrohr, zunächst ein aus einem etwa 5 mm weiten Glasrohr gebogenes U-Rohr. Dessen Schenkel ist zu einer Spitze ausgezogen, deren Mundung sich, wenn der Bug des U-Rohres auf dem Boden aufsteht, einige Zentimeter unter der Oberfläche des Wassers befindet. Der längere, oben offene Schenkel ragt etwa 40 cm über die Wasseroberfläche hervor und ist mittels eines Stückchens dickwandigen Kautschukschlauches mit einem Hahntrichter verbunden. Das U-Rohr wird durch den Trichter mit Wasser gefüllt, die Meßrohre, welche den zum Ablesen bestimmten Stickstoff enthält, über die Mundung des kürzeren Schenkels geschoben und dann in das Wasser eingesenkt. Man läßt nun etwa 200 ccm Alkohol aus dem Trichter in das U-Rohr fließen, wobei die Flüssigkeit aus der Spitze des kürzeren Schenkels in kräftigem Strahle herausspritzt, die Benzoldämpfe aufnimmt und die über dem Wasser stehende Benzolschicht aus dem Meßrohre verdrängt, dann wäscht man in gleicher Weise mit mindestens 400 ccm Wasser und hebt das Meßrohr aus dem engen Zylinder in einen weiteren, ebenfalls mit Wasser gefüllten, in welchem dann die Ablesung erfolgt.

Aus dem auf 0° und 760 mm reduzierten Volumen V_0 berechnet sich der Gehalt an Carbonylsauerstoff nach der Gleichung

$$O = (g \cdot V - 2V_0) \cdot 0,0012562 \cdot \frac{16}{28,02} \cdot \frac{100}{s} \%$$

$$O = (g \cdot V - 2V_0) \cdot \frac{0,0718}{s} \%,$$

wenn

g das Gewicht des angewandten Hydrazinsalzes,

V das Volum des von 1 g dieses Salzes entwickelten Stickstoffs (theoretisch 154,63 ccm) und

s das Gewicht der angewandten Substanz bedeutet

Wenn das gebildete Hydrazon in Wasser oder verdünntem Alkohol unlöslich ist, muß man, wo Gefahr vorliegt, daß sich ein Teil des Phenylhydrazins als Hydrazid usw. ausgeschieden hat, das beim

¹⁾ M 14, 273 (1893)

Pipettieren der Flüssigkeit zurückbleiben wurde, die Digestion in alkoholischer Lösung vornehmen

Da alsdann der Druck der Flüssigkeitssäule im Tropftrichter nicht genügend stark ist, um die Lösung in den Kolben gelangen zu lassen, setzt man auf die Öffnung des Trichters mittels eines durchbohrten Kautschukstopfens ein gebogenes Glasrohrchen auf, das einen Schlauch mit Quetschbahn trägt, und bläst, während man den Glasschlauch vorsichtig öffnet, ein wenig der Flüssigkeit in den Kolben. Da der sich nun plötzlich entwickelnde Alkoholdampf zu einem Zurücksteigen der Flüssigkeit in den ersten Kolben, ev selbst zu einer Explosion Anlaß geben kann, wenn man das Zufußelassen der Lösung nicht sehr langsam bewirkt, andererseits namentlich Ketone bei der Siedetemperatur des Alkohols nicht immer quantitativ mit der Base reagieren, empfiehlt es sich, den Versuch mit reinem, frisch ausgekochtem Amylalkohol vorzunehmen, der ein ausgezeichnetes Lösungsmittel von genügend hohem Siedepunkte bildet (Hans Meyer¹⁾)

Der mit übergehende Amylalkohol ist dann natürlich, wie oben angegeben, mit Äthylalkohol und Wasser zu entfernen

Nach Riegler²⁾ kann man bei Zimmertemperatur arbeiten, wenn man an Stelle der Fehlingschen Lösung ein Gemisch gleicher Teile 15proz Kupfersulfatlösung und 15proz Natronlauge verwendet

Man nimmt alsdann die Bestimmung im Knop-Wagnerschen Azotometer³⁾ vor

Modifikation des Stracheschen Verfahrens durch Kauflet und Watson Smith⁴⁾

Die wesentlichen Abänderungen der Stracheschen Vorschrift bei diesem Verfahren beziehen sich auf das Auffangen und die Messung des Stickstoffs. Sie bestehen in folgendem

1 An Stelle von Dampf wird ein Kohlendioxydstrom zum Austreiben des Stickstoffs benutzt. Um zu verhüten, daß das Kohlendioxyd von der Fehlingschen Lösung absorbiert werde, ist eine Zwischenschicht von Paraffinöl vorgesehen, welche auf der Reaktionsflüssigkeit aufschwimmt

2 Das bei der Reaktion gebildete Benzol wird durch Salpeterschwefelsäure absorbiert, so daß die Berücksichtigung seiner Dampfspannung unnötig wird

3 Der Stickstoff wird in einem gewöhnlichen Schiffschen Azotometer aufgefangen

Ausführung der Bestimmung

Ein Stück gut ausgewaschenen Kohlendioxyds wird aus dem Kippischen Apparat in die Flasche B, welche 750—1000 ccm

¹⁾ Siehe S 587

²⁾ Z anal 40, 94 (1901)

³⁾ Siehe S 580

⁴⁾ Ch News 98, 83 (1906)

faßt, geleitet. In B befinden sich 200 ccm Fehlingscher Lösung, auf der eine dünne Schicht Paraffinöl schwimmt. Das Einleitungsrohr für das Kohlendioxyd darf nicht in die Flüssigkeit eintauchen.

Die Flasche B wird erhitzt, und ein Kohlendioxydstrom so lange durchgeleitet, bis die im Schiffschen Apparate aufsteigenden Bläschen so gut wie vollständig absorbiert werden.

Nunmehr wird ein blinder Versuch mit 5proz. Phenylhydrazinlösung gemacht, um den individuellen Wirkungsweert des Apparates zu ermitteln.

Hierzu werden 10 ccm genau abgemessener Phenylhydrazinlösung mit 15 ccm Natriumacetatlösung gemischt und auf 100 ccm verdünnt. 50 ccm der Mischung werden in den Tropftrichter C, dessen capillar ausgezogenes Ende sich unterhalb der Flüssigkeit befindet

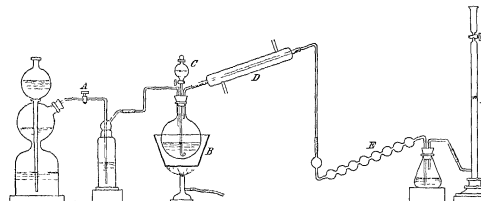


Fig. 212

und aufwärts gebogen ist, hineinpipettiert. Der Stiel des Tropftrichters ist natürlich schon vor Beginn des Versuches mit Wasser gefüllt worden.

Man laßt nun den Inhalt des Tropftrichters einfließen und spült zweimal mit heißem Wasser nach.

Der Rückflußkühler D verhindert das Überdestillieren irgendwelcher Flüssigkeiten, nur der entwickelte Stickstoff und der Benzoldampf werden vom Kohlendioxyd in den Absorptionsapparat E getrieben. Hier wird durch ein Gemisch gleicher Moleküle Schwefelsäure und konz. Salpetersäure alles Benzol zurückgehalten und in einer folgenden Flasche der Stickstoff nochmals mit Wasser gewaschen.

Dann erfolgt Auffangen und Messen des Gases in der beim Verfahren nach Dumas üblichen Weise. Sofort nach dieser Titrierstellung des Phenylhydrazins folgt die eigentliche Bestimmung.

2 Methode von Petrenko-Kritschenko und Lordkipanidze¹⁾

Diese Methode gestattet, auf Grund der Beobachtung, daß die Oxime in verdünnten Lösungen sich nicht mit Säuren verbinden, den bei der Oximierung zurückbleibenden Überschuß von Hydroxylamin zu titrieren.

Bei alkoholischen Lösung der carbonylhaltigen Substanz wird eine frisch bereitete Lösung von schwefelsaurem Hydroxylamin mit einem Äquivalent Baryt zugesetzt.

Die Bestimmungen werden so ausgeführt, daß beim Zusammenfüßen der Flüssigkeiten eine etwa 50proz. Alkohollösung von ungefähr zehntnormaler Konzentration erhalten wird.

Als Indikator dient Methylorange.

3 Jodometrische Methode von E v Meyer²⁾

Diese bequeme Methode (siehe Seite 885) läßt sich nicht anwenden, wenn die Hydrazone nach der meist geübten Weise unter Benutzung von essigsaurem Natrium dargestellt wurden (Strache³⁾), ist aber gut verwendbar, wenn man neben dem Hydraxon nur freies oder salzsaures Phenylhydrazin in der Lösung hat⁴⁾.

Rother⁵⁾ geht bei dieser Bestimmung folgendermaßen vor: Etwas mehr als 5 g Phenylhydrazin werden abgewogen und in ungefähr 250 ccm warmem Wasser gelöst. Diese Lösung filtriert man behufs Entfeinerung harziger Anteile der Base in ein 500-ccm-Kolbchen hinein und füllt dann mit destilliertem, zuvor durch Kochen luftfrei gemachtem Wasser bis zum Eichstrich auf. Aber auch das so gewonnene Reagens ist nicht sehr haltbar und muß deshalb in gut verschlossenem Gefäß und vor Zutritt des Lichtes geschützt aufbewahrt werden. Den Titer der Lösung ermittelt man in der folgenden Weise: In einen Liter Kolben bringt man 300 ccm Wasser und gibt dann genau 40 ccm deznormaler Jodlösung hinzu, andererseits läßt man mit Hilfe einer Burette 10 ccm Phenylhydrazinlösung in ein kleines Kolbchen einfließen, das ungefähr 50 ccm Wasser enthält. Hiernach schüttet man letztere Lösung in kleinen Anteilen in den Liter-Kolben, den man hierbei in lebhafter rotierender Be-

¹⁾ B 84, 1702 (1901) — Walther, Ph C-H 41, 613 (1900) — Roure-Bertrand fils, Ber (1), 3, 60 (1901) — Grimaldi, Staz sperim agrar ital 35, 738 (1902) — Über quantitative Bestimmung der Oximierung siehe auch Hans Meyer, M 20, 354 (1899) — Stewart, Proc 21, 84 (1905) — Soc 87, 410 (1905) — Petrenko-Kritschenko u Kantschew, Russ 35, 773 (1906) — B 39, 1452 (1906) — Grassi, Gazz 38, II, 32 (1905)

²⁾ J pr (2), 36, 115 (1887)

³⁾ M 12, 526 (1891)

⁴⁾ Petrenko-Kritschenko u Eltschaninoff, B 34, 1609 (1901) — Petrenko Kritschenko und Dolgopelow, Russ 35, 146, 406 (1903), 36, 1505 (1904) — Kanschew, Russ 35, 404 (1903) — Kediaeschwili, Russ 35, 515 (1903) — Petrenko-Kritschenko, Ann 341, 15, 150 (1905)

⁵⁾ Diss., Dresden 1907 — Ber v Roure Bertrand fils (2), 7, 48 (1908)

wegung erhält. Nach ungefähr einer Minute kann man dann das un-
verbrauchte Jod mittels einer dezinormalen Natriumhyposulfitlösung
zurückmessen. 0.1 g Phenylhydrazin entsprechen 37 cem dezi-
normaler Jodlösung.

Für die nun folgende eigentliche Aldehyd- bzw. Ketonbestimmung
wägt man 0.5—1 g der zu analysierenden Substanz ab und fügt
sofort einige Kubikzentimeter Alkohol hinzu, damit jegliche Oxyda-
tion verhindert wird. Die Lösung wird in ein 250 cem Kolbchen ge-
gossen und dann das Gefäß in welchem die Wägung vorgenommen
wurde, mit 30 cem Alkohol nachgewaschen. Hiernach gibt man
titrierte Phenylhydrazinlösung in solcher Menge hinzu, daß man
sicher ist, auf 1 Mol Aldehyd oder Keton mindestens 1 Mol des
Hydrazins in der Lösung zu haben, dann schüttelt man energisch
und überläßt das vor Licht geschützte Gemisch etwa 15 Stunden
sich selbst, wobei man jedoch für wiederholtes Durchschütteln Sorge
trägt. Schließlich verdünnt man mit Wasser und filtriert unter
rotierender Bewegung des Kolbens, sollte die Flüssigkeit trübe sein,
so gibt man etwas Gips hinzu.

Das Filtrat fängt man in einem Liter-Kolben auf, der unge-
fähr 500 cem Wasser und — je nach der Menge des angewandten
Phenylhydrazins — 10—20 cem dezinormaler Jodlösung enthält,
das Filtrat wäscht man mit Wasser nach und titriert mit $\frac{N}{10}$ -
Hyposulfitlösung zurück unter Benutzung von Stärke als Indikator.

Ist n die Zahl der dem Hydrazon entsprechenden Kubikzenti-
meter Jodlösung, M das Molekulargewicht der Substanz und G das
angewendete Gewicht derselben, so ist der gefundene Prozentgehalt
an Aldehyd (Keton)

$$P = \frac{n \cdot M}{400 \cdot G}$$

4. Verfahren von Hann¹⁾

Dieses Verfahren, das speziell für die Bestimmung von Vanillin
ausgearbeitet ist, beruht auf der quantitativen Fällung der carbonyl-
haltigen Substanz mittels β -Naphthylhydrazin oder p-Brom-
phenylhydrazin.

Auf 1 Teil Substanz werden 2—3 Teile Hydrazin genommen,
die Fällung bei etwa 50° ausgeführt, nach 4—5 Stunden auf einen
Goochtiegel filtriert, mit heißem Wasser gewaschen und bei 90 bis
100° getrocknet.

Für derartige quantitative Fällungen eignen sich auch m-Nitro-
benzhydrazid²⁾ und Semioxamazid³⁾.

¹⁾ Ztschr. Unters. Nahr. Gen. 3, 531 (1900).

²⁾ Curtius und Reinke, B. d. d. botan. Ges. 15, 201 (1897) — Hannus,
Ztschr. Unters. Nahr. Gen. 10, 585 (1906).

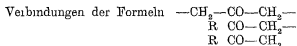
³⁾ Hannus, Ztschr. Unters. Nahr. Gen. 6, 817 (1903) — Roure Bertrand
Fils, B. (I), 10, 68 (1904).

Über Titration von Aldehyden durch Oxydation mittels Wasserstoffsuperoxyd siehe Blank und Finkenbeiner, B 31, 2979 (1898)

Über weitere Bestimmungsmethoden von Oximen und Hydraxonen siehe Seite 685, Anm 1

Dritter Abschnitt

Nachweis von der Carbonylgruppe benachbarten Methylene-(Methyl-)Gruppen.¹⁾



1. Reaktion mit Benzaldehyd^{2) 3)}

Bei der Kondensation von Ketonen mit Benzaldehyd (vermittels verdünnter Lauge, mit Natriumäthylat oder Salzsäure) können nur in solche Methyl- und Methylengruppen, welche mit dem Carbonyl direkt verbunden sind, Aldehydreste eintreten, die Anzahl der in ein Keton einfühbaren Aldehydradikale entspricht daher der Zahl der an Carbonyl gebundenen CH_3 und CH_2 -Gruppen. Diese Regel gilt sowohl für Ketone mit offener Kette als auch für cyclische Ketone, auch für ungesättigte Verbindungen.

Die Reaktionsprodukte sind entweder reine Benzylidenderivate, bzw. Dibenzylidenverbindungen, oder es tritt Ringschluß zu Hydro-pyronen ein, auch können beiderlei Produkte nebeneinander entstehen.

Auch bei diesen Kondensationen können sich störende Behinderungen geltend machen, so verläuft die Reaktion beim Dipropylketon sehr träge⁴⁾

¹⁾ Sowie „saure“ Methylengruppen überhaupt

²⁾ Claisen, B 14, 345, 2408 (1881) — Claisen u. Claparède, B 14, 340, 2460, 2472 (1881) — Schmidt, B 14, 1400 (1881) — Baeyer und Drewson, B 15, 2856 (1882) — Claisen, Ann 218, 121, 129, 145, 170 (1883) 223, 137 (1884) — Japp und Klingemann, B 21, 2934 (1888) — Müller u. Rohde, B 23, 1070 (1890) — Rugheimer, B 24, 2186 (1891) — Haller, C r 113, 22 (1891) — B 25, 2421 (1892) — Knoevenagel und Weißgerber, B 26, 436, 441 (1893) — Klages und Knoevenagel, B 26, 447 (1893) — Ann 280, 36 (1894) — Rugheimer und Kronthal, B 28, 1321 (1895) — Scholtz, B 28, 1730 (1895) — Kostanecki und Roßbach, B 29, 1488, 1495, 1893 (1896) — Vorländer und Hobohm, B 29, 1836 (1896) — Petrenko-Kritschenko und Aizibaseeff, B 29, 2051 (1896) — Petrenko-Kritschenko u. Stanishevsky, B 29, 994 (1896) — Wallach, B 29, 1000, 2955 (1896) — Petrenko Kritschenko und Plotnikoff, B 30, 2801 (1897) — Hobohm, Diss, Halle 1897 — Vorländer, B 30, 2261 (1897) — Willstätter, B 30, 731 (1897) — B 30, 2681 (1897) — Sorge, B 35, 1065 (1902) — Klages und Tetzner, B 35, 3970 (1902) — Knorr und Horlein, B 40, 335 (1907) — Winzheimer Arch 246, 352 (1908)

³⁾ Siehe auch Anm 1 auf S 688

⁴⁾ Hobohm, Diss, Halle 1897, S 9 und 11

In Ketonen der Form $R-CH_2-CO-CH_3$ ist bei der Kondensation mit Kalilauge die CH_3 -Gruppe reaktionsfähig als die Methylengruppe, und addiert daher das erste zur Reaktion kommende Benzaldehydmolekül, wenn dann die CH_3 Gruppe substituiert ist, wird auch die CH_2 Gruppe der Umsetzung mit Aldehyd fähig ¹⁾

Bei der Kondensation mit gasförmiger Salzsäure liegen die Verhältnisse gerade umgekehrt: es reagiert zuerst die dem Carbonyl benachbarte Methylengruppe. Doch scheint alsdann der Eintritt eines weiteren Benzylidenrestes (in die Methylgruppe) nicht mehr ausführbar ²⁾

2 Reaktion mit Furfurol ³⁾

Dieselbe erfolgt nach denselben Regeln, wie für die Kondensation mit Benzaldehyd angegeben. Als wasserentziehendes Mittel wird am besten Natriumäthylat verwendet, die Reaktion gelingt in anderen Fällen aber auch mit 50proz. wässriger Lauge.

So überschüttet Willstätter 4,9 g alkoholfreies Natriumäthylat (2 Moleküle) mit 50 ccm wasserfreiem Äther und fügt unter sorgfältigem Kühlen und Umschütteln langsam die Lösung von 5 g Triopnon (1 Molekül) und 7 g Furfurol (2 Moleküle) in 50 ccm Äther hinzu. Als bald findet die Einwirkung statt, am Boden der sich anfänglich rotlich, dann braun und schließlich grün färbenden Flüssigkeit setzt sich ein dunkel gefärbtes, kristallinisches Reaktionsprodukt ab. Zur Isolierung fügt man Wasser hinzu und hebt die braungelbe, ätherische Schicht ab, welche einen kleinen Teil der entstandenen Verbindung gelöst enthält. Die Hauptmenge befindet sich ungelöst in der tiefvioletten wässrig-alkalischen Flüssigkeit. Ausbeute 7,5 g Difurfaltriopnon.

3 Reaktion mit Oxalsäureester ⁴⁾

Die Natriumalkylat Additionsprodukte von Säureestern wirken nur auf Ketone der Formeln $R-CO-CH_3$, $R-CO-CH_2R$ und niemals auf solche der Formel

¹⁾ Goldschmidt und Knopfer, M 18, 437 (1897), 19, 406 (1898), 20, 734 (1899) — Willstätter, B 31, 1588 (1898) — Goldschmidt u. Krzmar, M 22, 659 (1901) — Harries und Müller, B 35, 966 (1902) — Harries und Bromberger, B 35, 3088 (1902) — Goldschmidt und Spitzauer, M 24, 720 (1903).

²⁾ Heitzka, M 26, 227 (1905) — Beim Phenoxyceton verläuft die Reaktion sowohl beim Kondensieren mit Alkalien als auch mit Säuren unter Bildung der Verbindung



Stoermer und Wehle, B 35, 3549 (1902).

³⁾ Claisen und Ponder, Ann 223, 136 (1884) — Vorländer und Hohmann, B 29, 1836 (1896) — Willstätter, B 30, 2785 (1897).

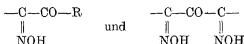
⁴⁾ Claisen und Styles, B 20, 2188 (1887), 21, 114 (1888) — Tingle, Diss., München 1889 — Claisen, B 24, 111 (1891) — Claisen und Ewan, B 27, 1353 (1894) — Ann 284, 245 (1895) — Willstätter, B 30, 2684 (1897) — Wislicenus, B 33, 771 (1900) — Thiele, B 38, 66 (1900).



em, und zwar tritt in eine Methyl- (Methylen-) Gruppe nur je ein Saueradikal ein. Unerlässlich zu einem guten Gelingen der Kondensation ist vollständige Trockenheit der Reagenzien. Die Einführung des zweiten Oxalsäurerestes in ein Keton mit zwei CH_3 -Gruppen erfolgt weit schwieriger als die erstmalige Kondensation.

4 Einwirkung von salpetriger Säure ¹⁾

Dieselbe führt nur zur Bildung von Isonitroso- bzw. Dinitrosoverbindungen



Diese Oxime pflegen leicht krystallisierende Benzoylderivate zu geben.

Am besten erhält man im allgemeinen diese Isonitrosoverbindungen, indem man das Keton mit Amylnitrit (und Eisessig) vermischt und gasförmige Salzsäure, Natriumalkoholat oder trockenes Natriumäthylat einwirken läßt.

So gehen z. B. Knorr und Horlein²⁾ folgendermaßen vor:

Zur Emulsion von 3 g Pseudokodeinon in einem Gemische von 5 ccm Eisessig und 5 ccm Amylnitrit wurden unter guter Kühlung 20 ccm eiskalt gesättigten Eisessig-Chlorwasserstoffs gegeben. Das Pseudokodeinon ging beim Umschütteln in Lösung. Beim Stehen über Nacht war das Keton völlig in das Isonitrosoderivat verwandelt worden, denn nach dem Verdünnen der Reaktionsmasse mit Wasser und Eingießen in verdünnte Natronlauge zeigte es sich, daß alles alkalisch geworden war. Nach dem Ausschütteln überschüssigen Amylnitrits mit Äther wurde die Isonitrosoverbindung durch Einleiten von Kohlendioxyd in Form von gelben Flocken ausgefällt. Die mit Wasser gut ausgewaschene Substanz wurde nach dem Trocknen in Chloroform gelöst, die Lösung filtriert, und der Chloroformdruckstand mit Äther angerieben. Es resultierte ein gelbes Pulver, das sich unter Schwarzfärbung allmählich von ca. 200° an zersetzte.

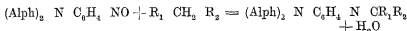
¹⁾ Pechmann und Wehsarg, B 19, 2465 (1886), 21, 2990 (1888) — Classen und Manasse, B 20, 656, 2184 (1887), 22, 526 (1889) — Ann 274, 71 (1893) — Willstätter, B 30, 2701 (1897) — Panzio, Gazz 29, I, 276 (1897) — Panzio und de Gaspari, J pr (2) 58, 392 (1898).

²⁾ B 40, 3353 (1907).

5 Einwirkung aromatischer Nitroverbindungen.

(Reaktion von Ehrlich und Sachs)¹⁾

Mit Nitrosodimethylanilin und ähnlichen Substanzen (auch den Monoalphanilinen) geben Körper mit saurer Methylengruppe Azomethine

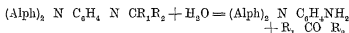


wobei R_1 und R_2 verschiedene oder gleiche, negative Radikale bedeuten

Zu der heißen alkoholischen Lösung der Komponenten wird eine möglichst konzentrierte Lösung (einige Kubikzentimeter) von Soda, Natriumphosphat, Cyankalium oder Pyridin gegeben und kurze Zeit erhitzt. Sind R_1 und R_2 stark negativierende Gruppen, so tritt auch ohne Zusatz eines alkalisch reagierenden Salzes Reaktion ein. Die Reihenfolge der Stärke der Radikale ist

Cyan- und Nitrogruppe (am stärksten)
Acetyl-, Benzoyl- und $-\text{C}-$ Gruppe,
Phenyl-, Carboalkyl-, Carbamidrest

Durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren werden die Azomethine in Keton und Dialkylphenylendiamin gespalten



Mit Hydroxylaminchlorhydrat entsteht beim Kochen in verdünnt-alkoholischer Lösung neben Dialkylphenylendiamin das Oxim des betreffenden Ketons

In ähnlicher Weise wie die genannten Methylverbindungen reagiert²⁾ Anthranol



ebenso Substanzen mit stark sauren Methylgruppen (2,4-Dinitrotoluol³⁾ und Nitromethan)

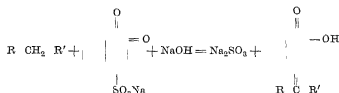
¹⁾ B 32, 2341 (1899) — Sachs, B 33, 959 (1900) — Sachs und Bry, B 34, 118 (1901) — Sachs und Barschall, B 34, 3047 (1901)

²⁾ Suchanek, Diss, Zurich 1907, S 11 — Käufler u. Suchanek, B 40, 519 (1907)

³⁾ Sachs und Kempf, B 35, 1224 (1902)

6 Kondensationen mit 12-Naphthochinon-4-sulfosaure ¹⁾

Nach Ehrlich und Hertel kondensiert sich das naphthochinon sulfosaure Natrium (Kalium²⁾), wie mit anderen Substanzen³⁾ auch mit Körpern, welche eine saure Methylen- oder Methylgruppe tragen unter Abspaltung des Schwefelsäurerestes und Eintritt des organischen Restes an dessen Stelle in den Naphthalinkern, wobei aus je einem Molekul des Reagens, der Methylenverbindung und einem Molekul Alkali glatt je ein Molekul Natriumsulfit und intensiv gefärbten Kondensationsproduktes gebildet werden



Zum Beispiel werden 26 g naphthochinonsulfosaures Natrium in 50 ccm Wasser gelöst und mit einer Lösung von 12 g Benzylcyanid in 50 ccm Alkohol in der Hitze vermischt. Der letzteren Lösung hat man kurz zuvor ein Molekul Natronlauge zugesetzt.

Beim Umschütteln entsteht rasch eine dunkelviolette Färbung. Man läßt abkühlen und versetzt mit einem Molekul verdünnter Schwefelsäure, wodurch sofort ein hellgelber Niederschlag entsteht, während sich der Geruch von schwefliger Säure bemerkbar macht.

Durch Umkrystallisieren aus Alkohol oder Eisessig enthält man gelbe Nadeln, die bei 201° schmelzen, und sich auch in Äther, Essigsäure-ester und Benzol in der Wärme leicht lösen, in Aceton und Chloroform aber schon in der Kälte leicht löslich sind. Die Ausbeute beträgt 24 g. Das Produkt gibt in Alkohol mit Natronlauge eine schöne rote Färbung, die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist dunkelviolett.

7 Reaktion mit Benzoldiazoniumchlorid

Willstätter, B 30, 2688 (1897), woselbst auch weitere Literaturangaben. M u J 2, 328 ff.

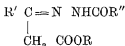
Schneider, Diss, Jena 1906. — Knoor und Heilein B 40, 3353 (1907).

¹⁾ Ehrlich und Hertel, Z physiol 41, 379 (1904). — Hertel, Journ of experim Medicine 7, 1 (1905). — Sachs u Craven, B 38, 3685 (1905). — Craven, Diss, Berlin 1906.

²⁾ Zu beziehen von Dr Th Schuchardt, Gohlitz.

³⁾ Siehe S 770.

Nach Bulow¹⁾ zeigt das Methylen in der Atomgruppierung



gegen Diazoniumchlorid dieselbe Reaktionsfähigkeit wie in aliphatischen 1,3-Ketonsäureestern oder 1,3-dialkylsubstituierten Pyrazolonen

Vierter Abschnitt

Verhalten der Diketone.

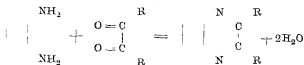
Die Diketone zeigen in vielen Fällen verschiedene Reaktionen, je nach der relativen Lage der beiden CO-Gruppen einerseits, und je nachdem, ob die Carbonylgruppen einer offenen Kette oder einem Ringe angehören andererseits

1 Verhalten der α -Diketone oder 1,2-Diketone

Die α -Diketone nehmen eine Zwischenstellung zwischen Aldehyden und Monoketonen ein, welche letzteren sie an Reaktionsfähigkeit sehr überlegen sind²⁾

a) Chinoxalinbildung

Die α -Diketone verbinden sich mit o-Phenyldiaminen (o-Naphthyldiaminen) nach der Gleichung



zu Chinoxalinen (Hinsberg³⁾)

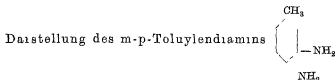
Man verwendet als Reagens am besten das leicht zugängliche p-Diaminotoluol. Die Chinoxalinbasen sind meistens schwer löslich und haben sehr charakteristische Eigenschaften: Bildung gelber bis roter Salze, Sublimierbarkeit usw.

Die Reaktion erfolgt in (wasseriger, alkoholischer oder essigsaurer) Lösung bei einer unter 100° liegenden Temperatur, sehr oft schon bei Zimmertemperatur

¹⁾ L. 40, 3787 (1907)

²⁾ Petienko Kirschenko und Eltschaninoff, B 34, 1699 (1901) — Siehe auch S. 618

³⁾ Körner, B 17, R 519 (1884) — Hinsberg Ann 237, 327 (1887) — M u J I 850, 936, 966, II, 330 — Orthochinon Willstätter und Pfannenstiel, B 37, 4744 (1904) — Triketone Sachs und Herold, B 40, 2721 (1907)



100 g Paraacettoluid werden in Portionen von 1—1,5 g in 400 g Salpetersäure (1,45) eingetragen, wobei man die Temperatur durch Kühlen auf 30—40° hält. Die rotbraune Lösung wird nach einigen Minuten in kaltes Wasser gegossen, das in Form gelber Flocken ausgeschiedene m-Nitro-p-Acettoluid einmal aus Wasser umkristallisiert (Schmelzpunkt 94—95°), in möglichst wenig Alkohol gelöst und siedend mit etwas mehr als der theoretischen Menge Kalilauge versetzt. Die Verseifung vollzieht sich unter starker Erwärmung, und man erhält das Nitrotoluidin sofort rein in hellroten Nadeln, Schmelzpunkt 116°¹⁾.

Das fein gepulverte Nitrotoluidin wird mit konzentrierter Salzsäure übergossen und nach und nach die doppelte Menge Zinnspäne zugesetzt. Die durch Schwefelwasserstoff entzinnnte, verdünnte Lösung wird zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit pulverisiertem Atzkalk innig gemengt und im Verbrennungsröhre erhitzt. Man erwärmt zunächst nur schwach, um das meiste Wasser auszutreiben, und dann stärker, so daß die Base überdestilliert. Das erhaltene Toluylendiamin bildet weiße Schuppen, Schmelzpunkt 88,5, Siedepunkt 265° — Die völlig trockene Base ist recht beständig.

b) Glyoxalinbildung²⁾

Mit Aldehyden und Ammoniak, und ähnlich³⁾ mit primären Aminen der Formel $R \cdot CH_2 \cdot NH_2$, lassen sich 1,2-Diketone zu Glyoxalinen (Lophinen) kondensieren.

c) Einwirkung von Hydroxylamin

Mit Hydroxylamin werden sowohl Monoxime (Isonitrosoketone) als auch Dioxime (Glyoxime) erhalten.

Während die α -Diketone der Fettreihe gelbe Flüssigkeiten sind, bilden die Isonitrosoketone farblose Krystalle, die sich in Alkali mit gelber Färbung lösen (Pseudosauren). Die Glyoxime dagegen, welche ebenfalls farblos sind, geben auch farblose Alkalisalze⁴⁾.

Über Salze der Glyoxime mit Schwermetallen siehe Tschugaeff, Z anorg 46, 144 (1805) — B 39, 3382 (1906) — Untersuchungen über Komplexverbindungen Moskau 1906, S 67 ff — B 41, 1678, 2226 (1908) — Tschugaeff und Spiro, B 41, 2219 (1908) — Siehe auch S 912

¹⁾ Gattormann, B 18, 1483 (1885)

²⁾ Radziszewski, B 15, 2706 (1882) — Pechmann, B 21, 1415 (1888)

³⁾ Japp und Davidson, Soc 67, 32 (1895)

⁴⁾ Schramm, B 16, 150 (1883) — Scholl, B 23, 3498 (1890)

Reduktion der Isonitrosoketone Treadwell, B 14, 1461 (1881) — Braune, B 22, 559 (1889)

Spaltung der Isonitrosoketone in Diketone und Hydroxylamin

α) Durch Kochen mit 15proz Schwefelsäure

v Pechmann, B 20, 3213 (1887)

Otte und v Pechmann, B 22, 2115 (1889)

β) Durch Erwärmen mit Amylnitrit

Manasse, B 21, 2176 (1888)

γ) Durch Einwirkung von Natriumbisulfit und Kochen der so gebildeten Iminosulfosäuren mit verdünnten Säuren

v Pechmann, B 20, 3163 (1887)

Spektroskopisches Verhalten Baly, Tuck, Marsden und Gazdar, Proc 23, 194 (1907) — Soc 91, 1572 (1907)

d) Einwirkung von Phenylhydrazin

Während salzsaures Phenylhydrazin nur mit Aldehyden, nicht mit Monoketonen reagiert, liefern die α-Diketone damit leicht Mono- und Dihydrazone

Die Dihydrazone der α-Diketone werden als Osazone bezeichnet

Nach v Pechmann¹⁾ verfährt man zum Nachweise eines α-Diketons mittels der „Osazonreaktion“ folgendermaßen: Das zu prüfende Material wird mit einem Tropfen Alkohol benetzt und mit etwas Eisenchlorid gelinde erwärmt, schüttelt man nach dem Erkalten mit Äther so nimmt derselbe bei Gegenwart eines Osazons rote bis braune Färbung an (Osotetrazonbildung) Siehe S 883

Nur diejenigen Osazone, welche sich von rein aliphatischen oder gemischten fettaromatischen Diketonen ableiten, geben die Reaktion. Dagegen versagt dieselbe beim Benzilosazon, beim Tartrazin, bei der Osazonacetylglyoxylsäure und der Osazondioxyweinsäure. Ist demnach die Reaktion auch keiner allgemeinen Anwendung fähig, so wird doch immer dann, wenn sie überhaupt eintritt, auf die Anwesenheit eines Osazons geschlossen werden dürfen

Phenanthrenchinone werden durch freies oder essigsaures Phenylhydrazin zu Hydrochinonen reduziert, geben aber mit salzsaurem Phenylhydrazin Monohydrazone²⁾

e) Verhalten gegen Semicarbazid

Thiele, Ann 283, 37 (1894) — Posner, B 34, 3973 (1901)

— Biltz und Aind, B 35, 344 (1902) — Diels, B 35, 347 (1902)

— Biltz, Ann 339, 243 (1905)

¹⁾ B 21, 2732 (1888) — Wislicenus und Schwanhauser, Ann 297, 110 (1897) — Mann, Diss Gießen 1907, S 25

²⁾ Schmidt und Kampf, B 35, 3123 (1902)

f) Einwirkung von Alkalien

auf α Diketone, welche mit der Diketogruppe verbundene Methylengruppen enthalten (Chinonbildung)

v Pechmann, B 21, 1417 (1888), 22, 1522, 2115 (1889)

v Pechmann und Wedekind, B 28, 1845 (1895)

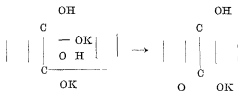
Einwirkung auf aromatische σ -Diketone Nach Bamberger¹⁾ zeigen die aromatischen Orthodiketone mit Kalilauge eine charakteristische Farbenreaktion. Man lost eine Spur des zu untersuchenden Körpers in Alkohol und fugt zu der heißen Lösung einen Tropfen Alkalilauge, indem man den Zutritt der Luft möglichst zu hindern sucht, es tritt eine dunkelrote bis violetschwarze Färbung auf, die bei den Ringketonen (Phenanthrenchinon, Retenchinon, Dibromretenchinon, Chrysochinon usw.) beim Schütteln mit Luft wieder verschwindet, beim Erwärmen nach Zusatz frischen Alkalis wieder erscheint.

Die für das Benzil selbst schon von Laurent²⁾ aufgefundene Reaktion beruht wahrscheinlich auf Bildung von Benzilaldol³⁾

Sicherer gelingt die Reaktion, wenn man entweder dem betrachteten Diketon von Anfang an eine Spur Benzoin zufügt, oder nach Liebermann und Homeyer⁴⁾ die Substanz in überschüssigem absolutem Alkohol lost, $\frac{1}{4}$ der Substanz an Stangenkalk zusetzt und einkocht.

Ein negatives Resultat ist nicht immer als Beweis gegen die Orthostellung der beiden CO-Gruppen zu betrachten, da die zu prüfende Substanz möglicherweise durch die Einwirkung alkoholischen Kalks spontan unter Sprengung der Orthobindung der Carbonyle zersetzt werden kann (Bamberger⁵⁾)

Durch weitere Einwirkung des Alkalis gehen die o-Diketone in substituierte Glykolsäuren über⁶⁾, nach dem Schema



¹⁾ B 18, 865 (1885) — Scholl, B 32, 1809 (1899)

²⁾ Ann 17, 91 (1836)

³⁾ Hantzsch, B 40, 1519 (1907)

⁴⁾ B 12, 1975 (1879) — Bamberger, B 17, 455 (1884) — Graebe und Jouillard, B 21, 2003 (1888)

⁵⁾ B 18, 866 (1885)

⁶⁾ Liebig, Ann 25, 25 (1838) — Liebermann und Homeyer, B 12, 1075 (1879) — Boesler, B 14, 327 (1881) — Briedt und Jagelki, Richter-Anschütz, 2, 345 — Graebe und Jouillard, B 21, 2000 (1888) — Ann 247, 214 (1888) — Hoogewerff und van Dorp, Rec 9, 225 (1890) — Kliment, Diss, Heidelberg 1891 — Marx, Ann 263, 256 (1891)

Weitere Erklärungsversuche dieser Reaktion Nef, Ann 298, 372 (1897) — Montagne, Rec 21, 9 (1902)

g) Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd

Nach Holleman¹⁾ spaltet Wasserstoffsuperoxyd α -Diketone und 1,2 Chinone nach dem Schema



2 Verhalten der β -Diketone oder 1,3-Diketone²⁾

a) Bildung von Metallverbindungen³⁾⁴⁾

Durch die Nachbarschaft der beiden CO-Gruppen erlangt die „entocarbonyle“ Methylengruppe gesättigter 1,3-Diketone die Fähigkeit, Metallverbindungen zu bilden, unter denen namentlich die schwerlöslichen Kupfersalze charakteristisch sind, und sich namentlich auch durch ihre konstanten Schmelzpunkte (die mit steigendem Molekulargewicht immer niedriger werden) auszeichnen

Diese Salze werden durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt

Bei jenen 1,3-Diketonen, in welchen die entocarbonyle Methylengruppe durch einen Alkylrest substituiert ist, zeigt sich die Saurenatur so weit herabgesetzt, daß die Substanzen nicht mehr imstande sind, Kupferacetat zu setzen. Indessen geben sie gewöhnlich noch mit ammoniakalischem Kupferoxyd eine Fällung⁴⁾

Eintritt von Schwefel in die Methylengruppe läßt die Vertretbarkeit des zweiten Wasserstoffatoms durch Metalle fortbestehen (Vaillant⁵⁾)

Ringförmige β -Diketone (hydrierte Resorcine) Vorländer, A, 294, 253 (1897) — Leitfähigkeit von Acetylaceton Schilling und Vorländer, Ann 308, 199 (1899)

b) Verhalten gegen Semicarbazid⁶⁾

Beim Vermischen kalter alkoholischer Lösungen der β -Diketone mit einer konzentrierten wässrigen Lösung von einem Molekül Semicarbazidhydrat und der berechneten Menge Natriumacetat bilden sich Kondensationsprodukte vom Typus

¹⁾ Rec 23, 170 (1904)

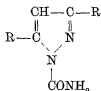
²⁾ Siehe auch S. 687 ff.

³⁾ Combes, C r 105, 868 (1887), 108, 405 (1889) — Ann chim (6), 12, 199 (1887) — Bull (2), 48, 474 (1887), 50, 145 (1888) — C r 119 1221 (1894) — Fette, Inaug.-Diss., München 1894 — Urbain, Bull (3), 15, 349 (1896) — Urbain und Debièvre, C r 129, 302 (1899) — Gsch, M 21, 99 (1900)

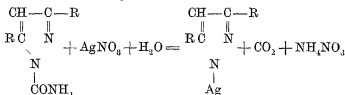
⁴⁾ Claisen und Ehrhardt, B 22, 1015 (1889) — Claisen, Ann 277, 170 (1893)

⁵⁾ Bull (3), 15, 514 (1896), 19, 246 (1898)

⁶⁾ Posner, B 34, 3075 (1901)



Diese Produkte geben, in siedendem Wasser gelöst und mit einer ammoniakalischen Lösung von Silbernitrat versetzt nach der Gleichung

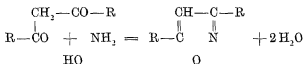


die Silbersalze von durch Abspaltung der CONH_2 -Gruppe entstehenden Pyrazolen

Fettaromatische und aromatische β -Diketone reagieren mit Semicarbazid erst in der Wärme. Aus Benzoylacetophenon entsteht dabei direkt das entsprechende Pyrazol

c) Verhalten gegen Hydroxylamin ¹⁾

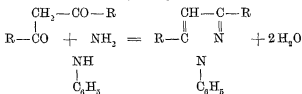
Die gesättigten β Diketone liefern mit einem Molekul Hydroxylamin Oximanhidride, die sog. Isoxazole, nach dem Schema



Nur bei den cyclischen β -Diketonen sind sowohl Mono- als auch Oxime erhaltlich ²⁾

d) Verhalten gegen Phenylhydrazin ³⁾

Mit diesem Reagens erfolgt Ringschluß zu Pyrazolen



¹⁾ Zedel, B 21, 2178 (1888) — Combes, Bull (2), 50, 145 (1888) — Claisen, B 24, 3900 (1891) — Dunstan und Dymond, Soc 59, 428 (1891)

²⁾ Vorländer, Ann 294, 192 (1897)

³⁾ Knorr, B 18, 311, 2259 (1885) — Ann 288, 37 (1887) — B 20, 1104 (1887) — Combes, Bull 50, 145 (1888) — Kohlrausch, Ann 253, 15 (1889) — Posner, B 34, 3073 (1901)

wenn man die Komponenten miteinander erwärmt. Da diese Phenylpyrazole leicht in Pyrazoline verwandelbar sind, hat man in der Einwirkung von Phenylhydrazin auf 1,3-Diketone ein bequemes Mittel zur Erkennung derselben.

Ausführung der Pyrazolinreaktion ¹⁾

Ein Probenchen der Pyrazolinbase wird im Reagierglase in Alkohol gelöst und in die siedende Lösung ein Stückchen Natrium geworfen. Nach der Auflösung des Metalls verdünnt man mit Wasser, verjagt den Alkohol, sammelt die entstandene Pyrazolinbase durch Ausathern und verdunstet den Äther. Eine Spur ²⁾ der Base wird in ziemlich starker Schwefelsäure aufgelöst und zu dieser Lösung ein Tropfen Natriumnitrit- oder Natriumbichromatlösung zugefügt, worauf fuchsinrote bis blaue Färbung auftritt.

Über das Verhalten der β -Diketone gegen Benzaldehyd, Oxalessigester, Diazobenzol usw. siehe S. 687 ff. und Vorländer, Ann. 294, 192 (1897), gegen Diphenylmethandimethylhydrazin S. 635.

Kondensation mit Phenolen zu Benzopyranolderivaten: Bulow und Wagner, B. 34, 1189 (1901) — Bulow und Desenais, B. 39, 3664 (1906).

Einwirkung von nitrosen Gasen: Wieland und Bloch, B. 37, 1524 (1904).

Einwirkung von Acylierungsmitteln: Claisen und Haase, B. 36, 3674 (1903).

3 Verhalten der γ -Diketone oder 1,4-Diketone

Die 1,4-Diketone sind durch die Leichtigkeit, mit der sie in Derivate des Furans, Pyrrols ¹⁾ und Thiophens ²⁾ übergehen, charakterisiert ³⁾.

Am einfachsten gestaltet sich demnach der Nachweis von 1,4-Diketonen auf folgende Weise ⁴⁾.

Man löst eine kleine Probe der zu prüfenden Substanz in Eisessig, fügt eine Lösung von Ammoniak in überschüssiger Essigsäure zu und kocht das Gemisch etwa $\frac{1}{2}$ Minute lang, fügt dann verdünnte Schwefelsäure zu und kocht nochmals auf, während man einen Fichten-

¹⁾ Knorr, B. 26, 101 (1893).

²⁾ Obsidit man die Pyrazoline in konzentrierteren Lösungen, so erhält man meist Niederschläge von schmutzigem Aussehen.

³⁾ Zum Mechanismus der Reaktion: Knorr und Rabe, B. 33, 3801 (1900) — Siehe ferner Boische und Fels, B. 39, 3877 (1906) — Schmidt und Schull, B. 40, 3002 (1907).

⁴⁾ Holleman, R. 6, 73 (1887).

⁵⁾ Knorr, B. 17, 2756 (1884), 18, 300, 1558 (1885) — Lederer und Paal, B. 18, 2591 (1885) — Paal, B. 18, 58, 367, 991, 2251 (1885), 19, 551 (1886) — Paal und Schneider, B. 19, 558 (1886) — Kapt und Paal, B. 21, 1486, 3055 (1888).

⁶⁾ Knorr, B. 18, 299 (1885), 19, 46 (1886) — Ann. 236, 205 (1886).

span einführt. Eine intensive Rotung des Spans zeigt die Anwesenheit eines 1,4-Diketons in der Lösung an¹⁾.

Verhalten der 1,4-Diketone gegen Phenylhydrazin: Combes, Bull. (2), 50, 145 (1888) — Dunstan und Dymond, Soc. 59, 428 (1891) — Posner, B. 34, 3973 (1901) — Gray, Soc. 79, 682 (1901) — Smith und McCoy, B. 35, 2102 (1902) — Ungesättigte γ -Diketone: Paal und Schulze, B. 33, 3796 (1900) — Japp und Wood, Proc. 21, 154 (1905) — Soc. 87, 107 (1905).

Isatinreaktion: V. Meyer, B. 16, 2974 (1883).

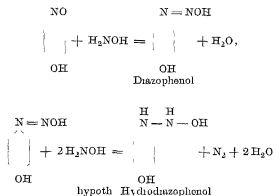
4 Verhalten der 1,4-Chinone

Die cycloischen 1,4-Diketone der Benzolreihe (Parachinone) zeigen in einigen Punkten gegenüber den gesättigten 1,4-Diketonen der Fettreihe ein abweichendes Verhalten.

a) Verhalten gegen Hydroxylamin

In alkalischer Lösung reduziert Hydroxylamin die Chinone leicht zu Hydrochinonen²⁾, während mit salzsaurem Hydroxylamin Monoxime³⁾, welche durch weiteres Oximieren in saurer Lösung in Dioxime³⁾ übergeführt werden können, erhältlich sind.

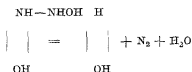
Gegen alkalische Hydroxylaminlösung reagieren die Parachinonmonoxime als wahre Nitrosophenole, welche nach dem Schema



¹⁾ Über die Pyrrolreaktion siehe ferner Neuberg, Festschrift für E. Salkowski, 71 (1904).

²⁾ Heint. Goldschmidt, B. 17, 213 (1884) — H. Goldschmidt und Schmid, B. 17, 2060 (1884), 18, 568 (1885) — Bridge, Ann. 277, 90, 95 (1893) — Kehrman, B. 22, 3266 (1889).

³⁾ Nietzki und Kehrman, B. 20, 613 (1887) — Nietzki und Guiterman, B. 21, 428 (1888) — O. Fischer und Hepp, B. 21, 685 (1888).

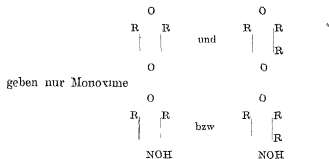


in der Hauptsache Phenole und Stickstoff hefein ¹⁾

Die Chinondioxime werden in alkalischer Lösung durch Ferricyan-
kalium zu p-Dinitrosokörpern ²⁾ oxydiert, ebenso durch Salpetersäure,
die indes oft auch bis zu p-Dinitrokörpern ³⁾ führt. Die Dinitroso-
körper lassen sich durch Kochen mit wässrigem Hydroxylaminchlor-
hydrat wieder zu Chinondioximen reduzieren.

Sterische Behinderungen der Oximierung von Chinonen ⁴⁾

Chinone der Formeln



aber keine Dioxime, tetrasubstituierte Chinone reagieren überhaupt
nicht mit Hydroxylamin

b) Verhalten gegen Phenylhydrazin ⁵⁾

Die p-Chinone der Benzolreihe wirken oxydierend auf Phenyl-
hydrazin, das in Benzol verwandelt wird, ⁶⁾ dagegen geben die Naphtho-

¹⁾ Kehrman und Messinger, B 23, 2820 (1890)

²⁾ Ilinski, B 19, 349 (1886) — Nietzki und Kehrman, B 20, 615 (1887) — Mehne, B 21, 734 (1888)

³⁾ Kehrman, B 21, 3319 (1888)

⁴⁾ Kehrman, B 21, 3315 (1888), 23, 3557 — J pr (2), 30, 319, 592 (1889), 40, 457 (1889), 42, 111 (1890) — B 27, 217 (1894) — Nietzki und Schneider, B 27, 1431 (1894)

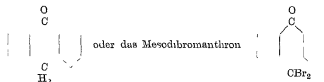
⁵⁾ Auffassung der Chinonoxime als Pseudosauren Farmer und Hantzsch, B 32, 3101 (1899).

„ „ Chinonhydrazone als Pseudosauren Farmer und Hantzsch, B 32, 3089 (1899)

⁶⁾ Zincke, B 18, 786, Ann (1885) — Sekundäre aromatische Hydrazine werden zu Tetrazonen oxydiert Mc Pherson, B 25, 2415 (1895) — Siehe ferner Mc Pherson, Am 22, 364 (1899) — Mc Pherson und Gote, Am 25, 485 (1901) — Mc Pherson und Dubois, Am Soc 30, 816 (1908) — Siehe S 702

chunone Monophenylhydrazone,¹⁾ während Anthrachinon sich gegen Phenylhydrazin indifferent verhält (Sterische Behinderung)

Auf dem Umwege über das Anthion (Anthranol)



läßt sich aber auch das Anthrachinonmonophenylhydrazon gewinnen ²⁾

Darstellung 1 Aus Anthranol 47 g Anilinchlorhydrat in ca 100 ccm Wasser werden mit 6 ccm konzentrierter Salzsäure und etwa 3 g Natriumnitrit diazotiert und die Lösung mit Wasser von 0° auf ca 600 ccm verdünnt

8 g Anthranol werden in heißem Alkohol gelöst, 6 g reines Atzkali in konzentriert wässriger Lösung zugegeben und das Ganze erwärmt, bis das teilweise sich ausscheidende, gelbe Kaliumsalz des Anthianols mit braungelber Farbe fast gänzlich in Lösung geht. Man gießt nun die heiße Lösung auf gewaschenes, zerkleinertes Eis, wobei ein Teil des Anthranolkaliums sich in feinen, hellgelben Flocken ausscheidet.

Nun gießt man allmählich und unter beständigem Rühren die verdünnte, kalte Diazolösung zu und sorgt dafür, daß das Reaktionsgemisch sich nicht erwärmt und stets Alkali im Überschuß vorhanden ist. Im ersten Augenblicke des Zusammengebens beider Kupplungskomponenten tritt eine grüne Färbung auf, der jedoch sofort ein sattes Gelb folgt, indem sich gelbe Flocken abscheiden. Diese Farbe behält das Reaktionsgemisch längere Zeit bei.

Läßt man das Reaktionsgemisch über Nacht stehen, so ist am nächsten Morgen der gelbe Körper völlig in einen intensiv roten Farbstoff übergegangen, die Kupplung tritt also hier sehr langsam ein.

Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser, verdünnter Essigsäure und nochmals mit Wasser gewaschen, auf Ton gestrichen und das nahezu trockene Produkt noch im Dampftrockenschrank völlig vom Wasser befreit. — Es wurden so 11,4 g dunkelzinnoberichtetes Rohprodukt erhalten, d. i. 93 Proz der Theorie. Man reinigt durch Umkrystallisieren aus Alkohol.

2 Aus Mesodibromanthion. Nach Goldmann³⁾ stellt man das Mesodibromanthion durch Einwirkung von etwas mehr als 2 Mol Brom auf Anthianol in Schwefelkohlenstofflösung und Verdunsten des Lösungsmittels dar. Suchannek erhielt auf diese Weise aus 5 g Anthranol in 300–400 ccm Schwefelkohlenstoff und 9 g Brom nach vollem Abdunsten des Lösungsmittels ziemlich große, gelbe Krystalle, die, zur völligen Befreiung von anhaftendem Lösungsmittel und Brom,

¹⁾ Zincke und Bindewald, B 17, 3026 (1884)

²⁾ Suchannek, Diss., Zürich 1907, S 18

³⁾ B 20, 2436 (1887)

fen verrieben in den Vakuumsiccator gestellt wurden und nun 6,5 g eines fast weißen, schweren Pulvers bilden. Da dieses Rohprodukt bereits fast völlig rein ist und durch Umkrystallisieren leicht Zersetzung erleidet, wird es direkt zur folgenden Synthese verwendet.

4 g Mesodibromanthron wurden in 80–100 ccm kaltem Benzol gelöst und dazu unter Rühren 4 g reine Phenylhydrazinbase (= theoretische Menge + 2 Mol um die frei werdende Bromwasserstoffsäure zu binden, + kleinem Überschuß) mit etwas Benzol verdünnt, zugegeben. Das Reaktionsgemisch färbt sich gelb, orange und schließlich rot. Man läßt über Nacht stehen, worauf man den dicken, hellen Niederschlag (von Phenylhydrazinbromhydrat und Anthrachinon) abfiltriert, mit Benzol wäscht, und das Filtrat im Vakuum über Paraffin eindunsten läßt. Der Rückstand wird wiederholt mit Äther digeriert, um Phenylhydrazin zu entfernen, und dann auf Ton gebracht. Gewicht 1 g.

Dieses Produkt enthält außer dem Anthrachinonphenylhydrazon noch viel Anthrachinon, und das Gemisch ist sehr schwer zu trennen, da die Löslichkeitsverhältnisse beider Bestandteile sehr ähnlich sind.

Durch wiederholtes Ausziehen des Produktes mit warmem Alkohol ließ sich die Hauptmenge des Kondensationsproduktes in Lösung bringen, während der größte Teil des Anthrachinons zurückblieb. Aus den roten, alkoholischen Filtraten fielen nach emigem Stehen 0,25 g nadelige, rote Krystalle aus, die bei 164° schmolzen. Mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol steigerte den Schmelzpunkt auf 173 bis 175°.

Auf eine weitere Reinigung des Körpers mußte einerseits wegen der geringen Substanzmenge, andererseits wegen der merkbaren Zersetzlichkeit, die er bei häufigem Umkrystallisieren erleidet (und welche sich durch Sinken des Schmelzpunktes zu erkennen gibt), verzichtet werden. — Aber auch ohne Analyse stellen die Eigenschaften des nach obigem Verfahren erhaltenen Kondensationsproduktes seine Identität mit dem auf dem anderen Wege dargestellten, tautomerem Azofarbstoff dem Benzolazoanthranol, ganz außer Zweifel.

Acetyl- und Benzoyl-phenylhydrazin reagieren mit den p-Chinonen der Benzolreihe unter Bildung von Monohydrazonen¹⁾ und ebenso mit den Chinonoximen²⁾. Letztere lassen sich auch, namentlich in Form ihrer Benzoylverbindungen, aber auch in freier Form, mit o und p-Nitrophenylhydrazin zu Hydrazonen, wie z. B.



kondensieren, noch leichter mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin, nicht aber mit m-Nitrophenylhydrazin und 2,4,6-Trinitrophenylhydrazin³⁾.

¹⁾ Mc Pherson, B 25, 2414 (1895) — Am 22, 364 (1899) — Am Soc 22 141 (1900) — 30 516 (1908).

²⁾ Kuhl, Diss., Göttingen 1904.

³⁾ Reclaire, Diss., Göttingen 1907 — Boische, Ann 357, 171 (1907).

c) Verhalten gegen Alkohole und Chlorzink

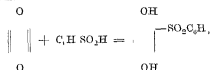
Knoevenagel und Buckel, B 34, 3993 (1901)

d) Verhalten gegen Aminoguanidin und Semicarbazid ¹⁾

Durch diese Reagenzien werden sowohl Mono- als auch Diderivate erhalten. Naphthochinon gibt indes nur schwierig das Bisaminoguanidinderivat und verbindet sich nur mit 1 Mol Semicarbazid.

e) Verhalten gegen Benzolsulfonsäure ²⁾

Benzolsulfonsäure wirkt auf Körper von parachinoider Struktur nach dem Schema



dh es findet Reduktion statt, und gleichzeitig tritt die Gruppe $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2$ in den aromatischen Kern. Die Reaktion ist eine allgemeine und läßt sich auf alle Benzochinone, deren Wasserstoff nicht ganz substituiert ist, anwenden.

Die entstehenden Dioxidiphenylsulfone geben gut kristallisierende Benzoylderivate.

f) Quantitative Bestimmung des Chinonsauerstoffs

Siehe hierüber Seite 928

Über die Konstitution der Chinhydriene siehe Jackson und Oenslager, B 28, 1614 (1895) — Valeur, Thèses, Paris 1900, Gauthier-Villars, Ann chim, phys (7) 21, 546 (1900) — Posner, Ann 336, 85 (1904) — Torrey und Hardenbeigh, Am 33, 167 (1905) — Urban, M 28, 299 (1907) — Painas, Diss München 1907, S 38 — Willstätter und Piccard, B 41, 1463 (1908) — Kehrman, B 41, 2340 (1908)

5 Verhalten der 1:5 Diketone ³⁾

Über die Reaktionen dieser Körperklasse siehe namentlich die zitierten Arbeiten von Knoevenagel, Stobbe und Rabe. Nach dem Verhalten der 1:5-Diketone gegen Hydroxylamin kann man vier Typen derselben unterscheiden.

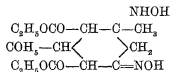
¹⁾ Thiele und Barlow, Ann 308, 311 (1898)

²⁾ Hinsberg, B 27, 3259 (1894), 28, 1315 (1895) — Hinsberg und Himmelschein, B 29, 2019 (1896)

³⁾ Zinin, Z f Ch 1871, 127 — Hantzsch, B 18, 2579 (1885) — Engelmann, Ann 281, 67 (1885) — Buchner und Curtius, B 18, 2371 (1885) — Paal und Knes, B 19, 3144 (1886) — Japp und Klingemann,

d) Zwei Moleküle Hydroxylamin wirken auf ein Molekül Keton unter Austritt von zwei Molekülen Wasser und unter Bildung ringförmiger Gebilde, welche einerseits die Isonitrosogruppe, andererseits die Gruppe NHOH enthalten (Benzyliden- und Anisylidenbisacetessigester)

Zum Beispiel erhält das Produkt aus Benzylidenbisacetessigester die Formel



Umlagerung von 1 5-Diketonen in 1 5-Cyclohexanolone Rabe, Ann 360, 266 (1908)

6 16- und 17-Diketone

Kipping und Perkin, Soc 55, 330 (1889), 57, 13, 29 (1890), 59, 214 (1891)

Marshall und Perkin, Soc 57, 241 (1890)

Kipping und Mackenzie, Soc 59, 587 (1891)

Kipping, Soc 63, 111 (1893)

Fünfter Abschnitt

Reaktionen der Ketonsäuren.

Die relative Lage der Carbonyl und der Carboxylgruppe in den Ketonsäuren bedingt ein verschiedenartiges Verhalten der einzelnen Klassen dieser Verbindungen

1 α -Ketonsäuren R CO COOH

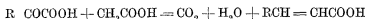
a) Die α -Ketonsäuren sind in freiem Zustande ziemlich bestandige, nahezu unzersetzt siedende Substanzen, die leicht verseifbare Ester liefern. Beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren auf 150° werden sie in Aldehyd und Kohlendioxyd gespalten ¹⁾



b) Ebenso verhalten sie sich bei der Perkinschen Reaktion wie Aldehyde, indem sie beim Erhitzen mit Natriumacetat und Essig-

¹⁾ Beilstein und Wiegand, B 17, 841 (1884)

säureanhydrid in die um ein Kohlenstoffatom reichere $\alpha\beta$ -ungesättigte Säure übergehen¹⁾



c) Mit Dimethylanilin und Chlorzink tritt infolge derselben Aldehydbildung Kondensation zu Leukobasen der Malachitgrünreihe ein^{1) 2)}

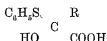
Erwärmt man α B Phenylglyoxylsäure mit Dimethylanilin und Chlorzink unter Zusatz von etwas Wasser, so entsteht Tetramethyldiammotriphenylmethan, und analog wird aus Thionylglyoxylsäure Thiophengrün erhalten. Diese Reaktion (Bildung eines grünen Farbstoffs mit Chlorzink und Dimethylanilin) ist indessen auch vielen Anhydriden, Lactonen und Dicarbonsäuren mit orthoständigen Carboxylgruppen eigentümlich³⁾

Erwärmt man Phenylglyoxylsäure mit Phenol und Schwefelsäure auf 120°, so tritt unter Rotfärbung der Masse stürmische Kohlendioxidentwicklung ein. Durch Wasser wird aus der erkalteten Masse Benzaurin gefällt.

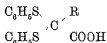
Ganz analog verhalten sich Bienenstraubensäure und Isatin.

d) Gegen Thionylchlorid verhalten sich Bienenstraubensäure und ihre aliphatischen Derivate (Di- und Tribrom-, sowie Trimethylbienenstraubensäure) vollkommen indifferent, während Benzoylameisensäure in Benzoylchlorid und Phthalonsäure in Phthalsäureanhydrid verwandelt wird (Hans Meyer)

e) Mit Phenylmercaptan⁴⁾ wie mit Mercaptanen überhaupt⁵⁾ entstehen unter starker Erwarmung Additionsprodukte



die leicht zersetzlich sind und durch Einwirkung von trockener Salzsäure⁶⁾ oder auch durch mehrstündiges Erhitzen in die gegen verdünnte Säuren und Alkalien sehr beständigen α -Dithiophenylpropionsäuren



übergehen

¹⁾ Homolka, B 18, 987 (1885), 19, 1089 (1886)

²⁾ Peter, B 18, 539 (1885)

³⁾ Bamberger u. Philip, B 19, 1998 (1886) — Hans Meyer, M 18, 401 (1897)

⁴⁾ Escales und Baumann, B 19, 1787 (1886)

⁵⁾ Baumann, B 18, 262 (1885)

⁶⁾ Baumann, B 18, 883 (1885)

f) Wasseistoffsuperoxyd¹⁾ oxydiert nahezu quantitativ nach der Gleichung



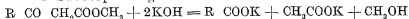
g) Die Lösung der Säure oder des Esters in thiophenhaltigem Benzol gibt mit konzentrierter Schwefelsäure nach einigem Stehen eine dunkelrote Färbung²⁾

2. β Ketonsäuren, $R \text{ CO CH}_2\text{COOH}$

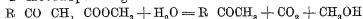
a) Dieselben sind in freiem Zustande äußerst unbeständig, bilden aber sehr stabile Ester

Die β -Ketonsäureester werden durch Säuren und Alkalien nach zwei verschiedenen Richtungen gespalten³⁾

1 Säurespaltung

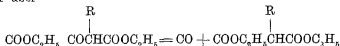


2 Ketonspaltung



Beide Reaktionen verlaufen gewöhnlich nebeneinander. Bei Verwendung von sehr verdünnter Kalilauge oder Barytwasser, und beim Kochen mit Schwefelsäure oder Salzsäure (1 Teil Säure mit 2 Teilen Wasser) findet im wesentlichen Ketonspaltung statt, während durch sehr konzentrierte alkoholische Lauge hauptsächlich Säurespaltung bewirkt wird.

Der Oxalessigester und seine Homologen und übrigen Derivate sind noch einer dritten Spaltung, der Kohlenoxydspaltung fähig⁴⁾. Bei einer 200° noch nicht erreichenden Temperatur spalten diese Derivate Kohlenoxyd ab und gehen in die betreffenden Malonsäureester über.



Wenn auch das zweite Wasserstoffatom der Methylengruppe substituiert ist, bleibt die Reaktion aus.

In den meisten Fällen ist die CO-Abspaltung eine quantitative, so daß man diese Reaktion zur Analyse der betreffenden manchmal schwer zu reinigenden Ester verwenden kann. Die betreffende Substanz wird im Kohlendoxydstrome auf 200° erhitzt und ein Azotometer, mit Kalilauge beschickt, vorgelegt. Das entwickelte Kohlen-

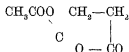
¹⁾ Holleman, Rec 23, 169 (1904)

²⁾ Claisen, B 12, 1505 (1879) — Feverabend, Diss, Cothen 1906, S 42

³⁾ Wislicenus, Ann 190, 257 (1877), 246, 326 (1888)

⁴⁾ Wislicenus, B 27, 792, 1091 (1894), 28, 811 (1895), 31, 194 (1898), 35, 906 (1902) — Ann 297, 111 (1897)

β) Durch Essigsäureanhydrid werden die γ-Ketonsäuren in gut kristallisierende Acetylderivate übergeführt, denen wahrscheinlich die Konstitution



von Oxylactonderivaten zukommt ¹⁾ Mit Acetylchlorid entstehen die Chloride



γ) Gegen Phenylmercaptan verhalten sie sich ähnlich wie die β-Ketonsäuren (siehe S 708), die betreffenden Mercaptolverbindungen sind indessen gegen Alkalien beständig, während sie durch Säuren in ihre Komponenten gespalten werden ²⁾

δ) Über die Pyrrolreaktion siehe S 698

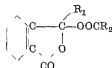
4 Über δ-Ketonsäuren

Siehe Guareschi, C 1907, 1, 332

5 Aromatische o-Ketonsäuren



α) Die aromatischen o-Ketonsäuren verhalten sich wie ungesättigte γ-Ketonsäuren, indem sie vielfach als Oxylactone reagieren. So liefern sie mit Säureanhydriden Acylderivate, denen die Formel



zugeschrieben wird ³⁾

β) Mit der Oxylactonformel steht in Übereinstimmung, daß sie sich, wenn überhaupt, nur in alkalischer Lösung oximieren lassen ⁴⁾

¹⁾ Bredt, Ann 286, 225 (1880), 256, 314 (1890) — Authenrieth, B 20, 3191 (1887) — Magnanini, B 21, 1523 (1888)

²⁾ Escales und Baumann, B 19, 1790 (1880)

³⁾ Guyot, Bull (2), 17, 939 (1872) — Fehmann, B 14, 1805 (1881) — Gabriel, B 14, 921 (1881), 20, 1437 (1896) — Anschütz, Ann 254, 152 (1889) — Hallei u Guyot, C r 119, 139 (1894) — Hans Meyer, M 20, 346 (1899)

⁴⁾ Thorp, B 26, 1261 (1893) — Hantzsch u Mielatti, Z phys 11, 747 (1893) — Hans Meyer, M 20, 353 (1899) — Siehe S 640

An Stelle der Oxime werden Oximanhydride,¹⁾ an Stelle der Hydrazone²⁾ Phenyllactazame



erhalten

Die Fluorenonmethylsäure (1)



bildet indes³⁾ ein normales Oxim und Hydrazon, und zwar ersteres auch in saurer Lösung. Offenbar sind hierfür sterische Behinderungen der Ringbildung ausschlaggebend.

4) Über Esterbildung mittels Thionylchlorid siehe S. 588

Sechster Abschnitt

Reaktionen der Zuckerarten und Kohlenhydrate.

1 Allgemeine Reaktionen

a) Verhalten gegen polarisiertes Licht

E. Fischer, B. 23, 371 (1890)

Brown, Morris und Millar, Soc. 71, 84 (1897)

Landolt, Opt. Diehveimogen, 2. Aufl. 229 ff. (1898)

Lowry, Soc. 75, 212 (1899)

b) Verhalten gegen verdünnte Säuren⁴⁾

Beim andauernden Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure (sp. Gew. 1.1) werden die Zuckerarten und Kohlenhydrate (mit Ausnahme von Inosit, Isosaccharin, Methylenitan und Cammzucker) unter Bildung von Lavulinsäure zersetzt. Dieser Zersetzung geht bei Polyosen eine Hydrolyse in Monosen voraus.

In der Thymonucleinsäure kann der Kohlenhydratrest nur durch

¹⁾ Hantzsch und Micolatti, Z. phys. 11, 747 (1893) — Thorp, B. 26, 1795 (1893)

²⁾ Roser, B. 18, 802 (1885)

³⁾ Goldschmiedt, M. 23, 890 (1902)

⁴⁾ Wehmer und Tollens, Ann. 243, 333 (1888) — Berthelot und André, Ann. Chim. Phys. (7), 11, 150 (1897)

Überführen in Lavulinsäure und durch die Farbenreaktion mit Orcin nachgewiesen werden ¹⁾

Die Prüfung auf Lavulinsäure hat nach Wehmer und Tollens²⁾ folgendermaßen zu erfolgen

Die Substanz wird mit der 3—4fachen Menge 20proz Salzsäure (sp Gew 11) 20 Stunden lang am Rückflußkühler im Wasserbade erhitzt (Kautschukstopfen¹⁾) und das Filtrat von Huminsubstanzen mit dem gleichen Volum Äther ausgeschüttelt. Der Äther wird durch ein trockenes Filter gegossen und abgedampft, der Rückstand $\frac{1}{2}$ —1 Stunde bei mäßiger Wärme stehen gelassen, so daß er nicht mehr stark sauer riecht, und in einer Probe die Jodoformreaktion³⁾ gemacht

Beim positiven Ausfall der letzteren lost man die Hauptmenge in Wasser, filtriert und digeriert einige Stunden in mäßiger Wärme mit etwas überschüssigem Zinkoxyd

Man filtriert, schüttelt das Filtrat mit Tierkohle und dampft ab, wobei das Zinksalz der Lavulinsäure auskristallisiert. Es wird mit etwas Äther Alkohol zerrieben, abgepresst und in konzentrierter wässriger Lösung mit Silbernitrat umgesetzt. Das lavulinsäure Silber wird aus Wasser und etwas Ammoniak unter Tierkohlezusatz umkristallisiert. Man filtriert, preßt ab und trocknet über Schwefelsäure. Das Salz enthält 48,4 Proz Silber.

c) Verhalten gegen konzentrierte Salpetersäure

Bildung von Salpetersäureestern beim Behandeln der Zucker mit Nitriersäure bei 0°

Will und Lenze, B 31, 68 (1898)

Im allgemeinen werden beim Übergießen von 1 Teil eines Zuckers mit 4 Teilen 10her Salpetersäure⁴⁾ entweder Zuckersäure oder Schleimsäure gebildet (Milchzucker liefert beide Säuren). Im ersten Falle bleibt die Flüssigkeit klar, während die schwerlösliche, bei 216° schmelzende Schleimsäure sich als sandiges Pulver abscheidet. Auf jeden Fall impfe man mit einer Spur Schleimsäure⁵⁾

Es geben

Schleimsäure

Milchzucker	Meltilose
Galaktose	Gummi arabicum
Dulcit	Pflanzenschleim

¹⁾ Levene und Mandel, B 41, 1906 (1908)

²⁾ Ann 243, 314 (1888)

³⁾ Siehe S 394

⁴⁾ Tollens, Ann 227, 221 (1886), 232, 186 (1886) — Schst, Gans u Tollens, Ann 245, 1 (1888), 249, 215 (1889) — Tollens, Kurzes Handbuch der Kohlenhydrate, 2 S 62 — Vetoček, Z Zuck Böhm 24, 248 (1901) — Tollens, B 39, 2192 (1906)

⁵⁾ Winterstein und Hiestand, Z physiol 54, 290 (1908)

Zuckersäure

Milchzucker	Tiehalose
Rohrzucker	Dextrin
Glucose	Starke
Glucuronsäure	Cellulose
Raffinose	

Zur quantitativen Bestimmung der Schleimsäure dampft man 5 g Zucker mit 60 ccm Salpetersäure (sp Gew 1.15) auf dem Wasserbade zu einem Drittel des Volums ein, rührt den Rückstand mit 10 ccm Wasser an, läßt 24 Stunden stehen, filtriert auf ein gewogenes Filter und wäscht mit 25 ccm Wasser nach.

Die Zuckersäure wird als saures zuckersaures Kalium oder als neutrales Silbersalz gewogen. Das Silbersalz enthält 50.9 Proz. Silber¹⁾

d) Verhalten gegen wasserfreie Salzsäure

Lorin, Bull. (2), 25, 398, 517 (1876), 27, 548 (1877) — B 27, 2030 (1894)

e) Verhalten gegen Hefe (Gärung)

Siehe namentlich

- E. Fischer, Z. physiol. 26, 60 (1898)
 Emmerling, B. 30, 454 (1897) (Schimmelpilzgärung)
 Buchner, B. 30, 117, 2670 (1897), 31, 568 (1898)
 Buchner und Rapp, B. 31, 1090, 1531 (1898) 32, 2091 (1899)
 Albert und Buchner, B. 32, 266, 971 (1899)
 Stavenhagen, B. 30, 2422, 2963 (1897)
 Marie von Manassein, B. 30, 3061 (1897)
 Schunk, B. 31, 309 (1898)
 Will, Z. ges. Brauwes. 21, 391 (1898)
 Lange, Weichs. Brauerei 15, 877 (1898)
 Abeles, B. 31, 2261 (1898)

Weitere Angaben in „Das Gärungsproblem“ von F. B. Ahrens Enke, Stuttgart 1902 — Siehe auch Haiden und Young, Ch. Ztg. 32, 533 (1908)

Über quantitative Bestimmung der Zuckerarten mittels Gärung Vaubel, Quant. Best. org. Vbdgn., Springer 1902, 2, 504

f) Verhalten gegen Fehlingsche Lösung

Eine große Anzahl von Zuckerarten vermag Fehlingsche Lösung unter Abscheidung von Kupferoxydul zu reduzieren, und man kann die betreffenden Monosaccharide auf Grund konventioneller

¹⁾ Meigen und Spreng, Z. physiol. 35, 66 (1906)

Bestimmungsmethoden mit Zuhilfenahme dieser Reaktion annähernd quantitativ bestimmen

Nähere Angaben über diese Reaktion siehe Vaubel, Quantitative Bestimmung organischer Verbindungen 2, 422ff, und Lippmann, Chemie der Zuckerarten, 2 Aufl 583 (1904) — Willoke, Disz, München 1900

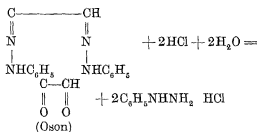
g) Reaktionen der Aldehyd- (Keton-) Gruppe in den Zuckerarten.

α) Verhalten gegen Phenylhydrazin ¹⁾

Das Hauptsächliche über Hydrazon- und Osazonbildung ist schon S 621ff gesagt worden

Der Hauptwert der Osazone liegt in ihrer Schwerlöslichkeit, welche die Isolierung des Zuckers aus komplexen Gemischen möglich macht

Um die Osazone wieder in Zuckerarten zurückzuverwandeln, fñhrt man die Derivate der Monosaccharide durch ganz kurzes, gelindes Erwärmen mit rauchender Salzsäure in Osone ²⁾ ³⁾ — hydroxylierte Ketoaldehyde — über



Die Osone können als Bleiverbindungen isoliert werden und liefern bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure Ketosen, die also auch dann erhalten werden, wenn der ursprüngliche Zucker eine Aldose war

Mit den aromatischen Orthodiammen vereinigen sich die Osone zu schon kristallisierenden Chinoxalinderivaten ⁴⁾

Die Osazone der Disaccharide werden weit besser mittels

¹⁾ E Fischer, B 17, 579 (1884), 20, 833 (1887) — Laves, Arch 231, 360 (1893) — Jaffe, Z physiol 22, 532 (1896) — Lintner und Krieger, Z ges Brauwesen 18, 153 (1896) — Neumann, Arch Anat Phys Physiol Abt Suppl 1899, 549 — Bourquelot und Hérissay, C r 129, 339 (1899) — Neuberg, Z physiol 29, 274 (1900) — De Graaff, Pharm Weekblad 1905, 346 — Salkowski, Arbeit a d Pathol Inst Berlin 1906

²⁾ E Fischer, B 23, 2119 (1890)

³⁾ E Fischer, B 21, 2631 (1888), 22, 87 (1889)

⁴⁾ E Fischer, B 23, 2121 (1890) — Siehe S 692

β) Die Kетоhexosen geben mit Bromwasserstoffsäure in trockenem Äther innerhalb höchstens einer Stunde eine intensive Purpurfärbung, welche von der Bildung von ω-Brommethyl-Furfural herührt.

Aldohexosen geben erst bei längerem Stehen eine weit weniger intensive Rotfärbung¹⁾

γ) Flüssiges Brom oxydiert Aldosen in kurzer Zeit zu Oxy Säuren, welche das Kohlenstoffskelett der Substanz intakt besitzen. Ketosen werden sehr viel langsamer, und dann unter völliger Zertrennung des Moleküls, angegriffen (Kiliani²⁾).

Beispielsweise wird eine Lösung von 1 Teil Zucker aus m-Saccharinsäure in 5 Teilen Wasser mit 2 Teilen Brom versetzt und andauernd umgeschwenkt. In 16—20 Minuten ist das flüssige Brom verschwunden, wobei fühlbare Erwärmung auftritt.

Nach Beseitigung des Broms durch Silbercarbonat — besser als durch Silberoxyd, weil durch das entweichende Kohlendioxyd die Austreibung des Broms ohne Erwärmen wesentlich befördert wird — wird die filtrierte Lösung zum Sirup verdampft, ev. wieder gebildeter Bromwasserstoff wieder als Bromsilber beseitigt und 1 Teil absoluten Alkohols und 0,8 Teile Phenylhydrazin zugefügt. Nach 36 Stunden wird die massenhaft abgeschiedene Krystallisation abgesaugt und gereinigt. Die Krystalle erwiesen sich als Pentantriolsäurephenylhydrazid — Auch sonst (z. B. Digtioxonsäure³⁾) erwiesen sich die Phenylhydrazide zur Charakterisierung der so entstehenden Säuren als sehr geeignet.

Über die Einwirkung von Brom auf Aldosen und Ketosen siehe auch Berg, Bull. (3), 31, 1216 (1904).

δ) Reaktion von Seliwanoff⁴⁾

Ketosen und Zuckerarten, welche Ketosen abzuspalten vermögen, geben beim Erwärmen mit der halben Gewichtsmenge Resorcin, etwas Wasser und konzentrierter Salzsäure eine tiefrote Färbung, weiter eine Fällung eines braunroten Farbstoffes, der sich in Alkohol wieder mit tieferer Farbe löst.

Zur Ausführung der Reaktion lost man nach Ofner⁵⁾ eine kleine Menge der zu untersuchenden Substanz mit wenig Resorcin in 3—4 ccm zwölfpromzentiger Salzsäure, und kocht nicht länger als 20 Sekunden. Bei Gegenwart von Fructose tritt sofort tiefrote Färbung und starke Trübung ein.

¹⁾ Fenton und Gostling, Soc. 73, 556 (1898) 75, 423 (1899).

²⁾ Ann. 205, 180 (1880) — B. 19, 3029 (1880) — Will und Peters, B. 21, 1813 (1888) — Rayman, B. 21, 2018 (1888) — Kiliani, B. 38, 4041 (1905), 41, 122 (1908).

³⁾ Kiliani, B. 41, 556 (1908).

⁴⁾ B. 20, 181 (1887) — C. 1891, I, 55 — Tollens, Landw. Vers.-Stat. 39, 421 (1891) — Comady, Apoth. Ztg. 9, 984 (1894) — Lobry de Bruyn und van Ekenstein, Rec. 14, 205 (1895) — Minia, Z. Biol. 32, 292 (1895) — Neuberg, Z. physiol. 31, 565 (1901), 36, 228 (1902) — R. und O. Adler, Pflüg. 106, 323 (1905).

⁵⁾ M. 25, 614 (1904).

Wenn man länger erhitzt, oder die Konzentration der Salzsäure überschreitet, so stellt sich auch bei Aldosen die Reaktion in intensiver Weise ein

c) Reaktion von Molisch¹⁾

Wird eine Zucker-, Kohlenhydrat- oder Glucosidlösung ($\frac{1}{2}$ —1 ccm) mit 2 Tropfen alkoholischer, 15 bis 20proz. α -Naphthollosung versetzt und hierauf konzentrierte Schwefelsäure im Überschuß hinzugefügt, so entsteht entweder sofort oder (bei Polyosen) nach kurzem Erwärmen beim Schütteln eine tiefviolette Färbung,²⁾ beim nachheiligen Hinzufügen von Wasser ein blauvioletter Niederschlag, welcher sich in Alkalien, Alkohol und Äther mit gelber Farbe auflöst. Es ist zu beachten, daß manche Substanzen (Eugenol, Anethol, Wintergreenol) mit Schwefelsäure allein eine ähnliche Färbung zeigen.

Verwendet man an Stelle von α -Naphthol Thymol, so entsteht eine zinnober-rubin-carmine Färbung und bei darauffolgender Verdünnung mit Wasser ein carmine, flockiger Niederschlag.

Neitzel³⁾ empfiehlt, an Stelle des α -Naphthols Campher zu verwenden, welcher den Vorteil habe, gegen kleine Nitratmengen unempfindlich zu sein. Leuken⁴⁾ hat an Stelle von Thymol mit Vorteil Menthol verwendet.

Neubeig⁵⁾ hat die Vorschrift von Molisch für die Untersuchung von Monosacchariden und Bienen etwas modifiziert.

$\frac{1}{2}$ ccm der verdünnten wässrigen Kohlenhydratlösung wird mit einem Tropfen kalt gesättigter alkoholischer α -Naphthollosung versetzt und vorsichtig mit 1 ccm konzentrierter Schwefelsäure unterschichtet, an der Berührungsstelle beider Schichten tritt alsbald ein violetter Ring auf. Sind Spuren von salpetriger Säure zugegen, so entsteht gleichzeitig ein hellgrüner Saum. Mischt man die Schichten durch Schütteln unter Kühlung, so nimmt die Flüssigkeit einen roten bis blauvioletten Farbenton an und zeigt vor dem Spektroskope eine Totalabsorption des blauen und violetten Teils, sowie einen schmalen Streifen zwischen den Fraunhofer'schen Linien D und E, der sehr bald verschwindet.

Zu mikrochemischen Untersuchungen, speziell zur Unterscheidung von in Pflanzenteilen fertig gebildetem Zucker von anderen Kohlenhydraten, bringt Molisch auf das betreffende Präparat 1 Tropfen der alkoholischen α -Naphthol- resp. Thymollosung und dann 2 bis 3 Tropfen konzentrierte Schwefelsäure. Unter diesen Umständen treten nur bei Anwesenheit fertig gebildeten Zuckers (resp. des Inulins) die Reaktionen sogleich ein, da die Inversion der anderen

¹⁾ M. 7, 108 (1886) — Udiánszky, Z. physiol. 12, 358 (1888)

²⁾ Spuren von salpetriger Säure beeinträchtigen die Reaktion.

³⁾ Deutsche Zuckerindustrie 17, 441 (1895)

⁴⁾ Apoth. Ztg. 1, 246 (1886)

⁵⁾ Z. physiol. 41, 565 (1901)

Kohlenhydrate sich nur langsam vollzieht. Wenn Zucker neben in Wasser unlöslichen Kohlenhydraten vorhanden ist, so läßt sich eine Unterscheidung in der Weise bewirken, daß man ein Präparat direkt und eines nach dem Behandeln mit Wasser mit den Reagenzien zusammenbringt.

Weitere Beiträge zur Kenntnis dieser Reaktion siehe

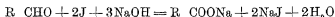
- Molisch, Dingl. **261**, 135 (1886)
 Seegen, Centralbl. f. d. med. Wissensch. **1886**, 785, 801 —
 Ch. Ztg. **10**, Rep. 257 (1886)
 Leuken, a. a. O.
 Eitner und Meerkatz, Der Gerber **22**, 243 (1887)
 Molisch, Centralbl. f. d. med. Wissensch. **1887**, 34, 49
 Fresenius, Z. anal. **26**, 258, 369, 402 (1887)
 Ihl, Ch. Ztg. **11**, 19 (1887)
 Tollens, Ch. Ztg. **11**, 78 (1887)
 Nickel, Inaug.-Diss., Jena 1888
 Udránsky und Baumann, B. **21**, 2744 (1888)
 Reinbold, Pflug. **103**, 551 (1904)
 Pinnow, B. **38**, 3308 (1905)
 Schorl und Van Kalmthout, B. **39**, 280 (1906)

Zur Nachweise von Aldosen oder Aldose liefernden Zuckerarten versetzt man nach E. Fischer und Jennings¹⁾ 2 ccm der verdünnten wässrigen Lösung mit 0,2 g Resorcin und leitet unter Kühlung Salzsäuregas bis zur Sättigung ein. Nach 12 Stunden verdünnt man mit Wasser übersättigt mit Natronlauge und erwärmt mit einigen Tropfen Fehlingscher Lösung, wobei eine charakteristische rotviolette Färbung auftritt.

ζ) Quantitative Bestimmung von Aldosen nach Romijn²⁾

Diese Methode basiert auf der von demselben Autor gemachten Beobachtung,³⁾ daß die Oxydation mit Jod in alkoholischer Lösung zur quantitativen Bestimmung mancher Aldehyde verwendet werden kann.

Unter bestimmten Bedingungen verläuft die Oxydation der Aldosen nach der Gleichung



An Stelle von freiem Alkali verwendet man indessen besser ein basisch reagierendes Salz, am besten Borax

Darstellung der Boraxjodlösung

Dieselbe soll so stark sein, daß in 25 ccm 1 g Borax und so viel Jod enthalten ist, daß nach dem Ansäuern 30—33 ccm $\frac{n}{10}$ -

¹⁾ B. **27**, 1360 (1894)

²⁾ Z. anal. **36**, 349 (1897)

³⁾ Z. anal. **36**, 19 (1897)

Thiosulfat zur Entfärbung benötigt werden. Man lost zuerst den Borax in einem Teile des Wassers unter Erwärmen auf und fügt nach dem Erkalten die entsprechende Menge konzentrierter Jod-Jodkaliumlösung zu, um schließlich das Ganze mit Wasser zu dem bestimmten Volumen aufzufüllen.

Ausführung des Versuches

Ca 0.15 g Aldose in 75 ccm Wasser gelöst werden mit 25 ccm Boraxjodlösung in eine enghalsige Flasche, welche einen hohen Glasstopfen und umgelegten, nach innen geneigten Rand besitzt, hineinpipettiert. Der Stopfen wird mittels Kupferdrähten fest aufgedrückt, in die Rinne zwecks besseren Verschlusses Wasser gebracht und das Ganze 18 Stunden lang im Thermostaten auf 25°C erhalten. Dann wird die Flasche herausgenommen und nach Zusatz von 1.5 ccm Salzsäure von 1.126 sp. Gew. der Rest des Jods bestimmt.

Für jeden Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ -Jodlösung, der nach dem Versuche weniger gefunden wird, hat man 9 mg Glucose in Rechnung zu bringen.

Ketosen erleiden unter gleichen Bedingungen nur sehr geringe Oxydation (2—5 Proz.). Man kann daher auch in Mischungen von Aldosen und Ketosen die ersteren bestimmen.

2. Qualitative Reaktionen auf Pentosen, Pentosane und gepaarte Glucosamine

a) Phloroglucinprobe ¹⁾ Zu einigen Kubikzentimetern rauchender Salzsäure fügt man so viel verdünnte, wässrige Zuckerlösung, daß der Salzsäuregehalt der Flüssigkeit ungefähr gleich dem einer Säure von 18 Proz. ist, und setzt so viel Phloroglucin zu, daß in der Wärme etwas ungelöst bleibt. Beim Erhitzen tritt bald eine kirschrote Färbung auf, und allmählich scheidet sich ein dunkler Farbstoff ab. Nach dem Erkalten schüttelt man diesen am besten mit Amylalkohol aus, die rote amyalkoholische Lösung zeigt vor dem Spektroskop eine Absorptionsstiefen in der Mitte zwischen D und E.

b) Orcinprobe von B. Tollens ²⁾ Beim Erwärmen der Zuckerlösung mit etwas Orcin und so viel Salzsäure, daß der Gehalt derselben in der Flüssigkeit ungefähr 18 Proz. beträgt, treten nacheinander erst Rot-, dann Violett- und schließlich Blaugrünfärbung auf, und bald beginnt die Abscheidung blaugrüner Flocken, welche sich in Amylalkohol zu einer blaugrünen Flüssigkeit lösen, die einen Ab-

¹⁾ Tollens und seine Schüler, B. 22, 1046 (1889), 29, 1202 (1896) — Ann. 254, 329 (1889), 260, 304 (1890) — Salkowski, Centralbl. f. d. med. Wissensch. 1892, Nr. 32 — Neuberg, Z. physiol. 31, 565 (1901) — Farrow, B. 38, 706 (1905).

²⁾ Ann. 260, 395 (1890) — Neuberg, Z. physiol. 31, 566 (1901) — Levene und Mandel, B. 41, 1907 Ann. (1908) — Piersanti, Bull. Ass. Chim. 26, 47 (1908).

sorptionstiefen zwischen C und D zeigt, derauf, daß ein Teil des Gelb noch sichtbar bleibt. Ketosen stören die Reaktion.

Über das Verhalten der gepaarten Glucuronsäuren des Hains bei der Orcin- und Phloroglucinprobe siehe Salkowski, Z physiol 27, 514, 517 (1899) — Blumenthal, Z klin Med 37, Heft 5 und 7 (1899) — P. Mayer, Berl klin Wochenschr 1900, Nr 1 — Mayer und Neuberg, Z physiol 29, 265 (1900).

c) Naphthoresorcinprobe¹⁾ Viele Zucker reagieren auch mit Naphthoresorcin und Salzsäure, und geben hierbei in Wasser unlösliche, in Alkohol lösliche Absätze 1. Arabinose und Xylose: Alkoholsche Lösung des Absatzes rotbraun, stark grün fluoreszierend, schwache Bande bei 12—13 im Grün, auf Ammoniakzusatz gelbbraun, ockergelbe Fluoreszenz, scharfe Linie bei 11, schwächere dicht nebenan, gegen Blau zu (analog wirkt Ammoniak bei allen Zuckern) — 2. Rhamnose und Fucose: Alkoholsche Lösung des Absatzes violettblau, starke schon grüne Fluoreszenz, Bande auf D und im Grün — 3. Glucose und Mannose: Schwache Rotfärbung, alkoholsche Lösung des Absatzes rotlich, schwach grüne Fluoreszenz, unscharfe Bande bei 12—13 im Grün — 4. Galaktose, nur bei 2—3 Min Kochen mit Wasser, und mit weniger als 1 T Naphthoresorcin: Alkoholsche Lösung des Absatzes lila, schwache Bande bei 12—13 und auf D, Fructose wirkt hindernd und muß durch Kochen mit Salzsäure zerstört werden — 5. Fructose und Sorbinose: Schon bei schwachem Erwärmen sehr schöne violett bis purpurote Färbung, alkoholsche Lösung des Absatzes gelbbraun, schwache grüne Fluoreszenz, schwache Bande bei 13 — Analog wirken alle entsprechenden Polysaccharide.

Glucuronsäure (und ihre Derivate) geben eine bläulich-rotliche Färbung, die alkoholsche Lösung des Absatzes ist sehr schön blau, schwach rotlich fluoreszierend und zeigt eine Bande ganz nahe der D-Linie, gegen Grün zu. Der blaue Farbstoff ist in Äther löslich, und dies ermöglicht eine sichere Erkennung von Glucuronsäure neben Pentosen. In ein 16—20 mm weites Reagenzglas bringt man ein Hirsekorn groß Substanz, 5—6 ccm Wasser, 0,5—1 ccm 1 proz alkoholsche Naphthoresorcinlösung und dann 1 Vol Salzsäure (sp Gew 1,19), erhitzt zum Kochen, kocht sehr vorsichtig 1 Min, läßt 4 Min stehen, kühlt unter Wasser völlig ab, schüttelt mit 1 Vol Äther, läßt absitzen (ev. unter Zugabe von mehr Äther oder einigen Tropfen Alkohol), und beobachtet den oberen Teil des Gläschens vor dem Spektralapparate. Noch 3—5 mg Glucuronsäure in 5 ccm Wasser geben ein sehr starkes Band, und in Gegenwart von Arabinose, Glucose, Harn usw immer noch ein starkes.

¹⁾ B. Tollens und Rorive, B 41, 1783 (1908) — B. Tollens, B 41, 788 (1908) — Z. Zuck.-Ind 58, 521, (1908) — Ch.-Ztg. Rep 82, 318 (1908) — C. Tollens, Z. physiol 56, 115 (1908).

3 Quantitative Bestimmung der Pentosen und Pentosane ¹⁾

Pentosen und Pentosane, das sind komplexe Kohlenhydrate, welche bei der Hydrolyse Pentosen liefern, ebenso Glucuronsäure, Euxanthinsäure usw. können durch Destillation mit Salzsäure in Furfurol übergeführt werden, das durch Phenylhydrazin, Pyrogallol, Phloroglucin, Semioxamazid oder Barbitursäure gebunden wird.

Methylpentosane²⁾ liefern in gleicher Weise Methylfurfurol ³⁾

Übrigens scheinen auch Hexosane und Hexosen bei der Destillation mit 12proz. Salzsäure kleine Mengen von Furfurol zu liefern ⁴⁾

Die bewährteste Vorschrift (von Flint und Tollens) für die Furfurolarstellung ist folgende. In einen Kolben von 250—350 ccm Inhalt bringt man meist 5 g Substanz, bei an Pentosen sehr reichen Substanzen entsprechend weniger. Man übergießt mit 100 g 12proz. Salzsäure (sp. Gew. 1.06) und erhitzt auf einem Dreifuß in einem emaillierten eisernen Schälchen in einem Bade aus Rosens Metall. Der Kolben trägt einen Gummistopfen, durch welchen eine Hahnpipette bis etwas unter den Hals des Kolbens, und das Destillationsrohr bis eben unter den Stopfen reichen. Das nicht zu enge Destillationsrohr ist unterhalb der Biegung zu einer Kugel erweitert und trägt einen Liebig'schen Kühler.

Das zuweilen störende Stoßen läßt sich durch Einlegen einiger Kupferstücke⁵⁾ oder einfach von Tonstückchen (W. Mayer, a. a. O.) maßen.

¹⁾ Allen und Tollens, Ann. **260**, 289 (1890) — B. **23**, 137 (1890) — Stone, Am. **18**, 74 (1891) — B. **24**, 3019 (1891) — Gunther und Tollens, B. **24**, 3577 (1891) — Z. anal. **30**, 520 (1891) — Flint und Tollens, Landw. Vers. Stat. **42**, 381 (1893) — Krig, Journ. anal. appl. chemistry, **7**, 68 (1893) — Hotter, Ch. Ztg. **17**, 1743 (1893), **18**, 1098 (1894) — De Chalmot, Am. **15**, 21 (1893), **16**, 218, 689 (1894) — Counselor, Ch. Ztg. **18**, 906 (1894), **21**, 1 (1897) — Welbel und Zössel, M. **16**, 283 (1895) — Tollens und Krüger, Z. ang. **9**, 40 (1896) — Tollens und Mann, Z. ang. **9**, 34, 93 (1896) — Stift, Ost. ung. Ztschr. f. Zuckerind. **27**, 20 (1898) — Salkowski, Z. physiol. **27**, 514 (1899) — Krieger, Journ. Landw. **48**, 357 (1900) — Grünhut, Z. anal. **40**, 542 (1901) — Grund, Z. physiol. **35**, 113 (1902) — Neuberg und Brahm, Bioch. **5**, 438 (1907).

²⁾ Votoček, B. **82**, 1195 (1890) — Ztschr. Zuckerind. in Bohm. **28**, 229 (1890) — Widtsoe und Tollens, B. **33**, 132, 143 (1900) — Wallaschko, Arch. **242**, 245 (1904) — Ellett, Diss., Göttingen 1904 — Journ. Landw. **1905**, 16 — W. Mayer, Diss., Göttingen 1907, S. 52.

³⁾ Das Kondensationsprodukt von Phloroglucin und Methylfurfurol ist zimmerberot und in wässrigem Alkali sowie in Alkohol (Ellett und Tollens, B. **38**, 493 (1905), Votoček, a. a. O.) löslich, das Produkt aus Furfurol schwarz und unlöslich — Winterstein und Hiestand, Z. physiol. **54**, 304 (1908).

⁴⁾ De Chalmot, Am. **15**, 21 (1893) — Warnier, Rec. **17**, 377 (1897) — Stoklasa, Ztschr. Zuckerind. in Bohm. **28**, 29 (1899) — Weiser, Landw. Vers. Stat. **52**, 219 (1899) — Windisch, Ch. Ztg. **24**, Rep. **7** (1900) — Meigen und Spieng, Z. physiol. **55**, 58 (1908) — Siehe dagegen Unger und Jäger, B. **36**, 1228 (1903).

⁵⁾ Lefevre und Tollens, B. **40**, 4515 (1907).

Man erhitzt das Metallbad so, daß in 10—15 Minuten 30 ccm überdestillieren, was der Fall ist, wenn es etwa 160° warm ist. Das Destillat wird in kleinen Zylindern mit Marke bei 30 ccm aufgefangen. Sobald der Zylinder bis zur Marke gefüllt ist, wird er in ein Becherglas mit Marke bei 400 ccm entleert, durch die Hahnpipette 30 ccm fische Salzsäure in den Kolben gebracht und weiter destilliert, bis ein Tropfen des Destillates, welches man auf mit einem Tropfen einer Lösung von Anilin in wenig 50 proz. Essigsäure befeuchtetes Papier fallen läßt, keine Rotfärbung mehr gibt. Den im Becherglase vereinigten Destillaten setzt man die doppelte Menge des erwarteten Furfurols an dresorerfreiem Phloroglucin zu, das man zuvor in etwas Salzsäure vom sp. Gew. 1.06 gelöst hat. Dann gibt man so viel der genannten Salzsäure zu, bis das Volumen 400 ccm beträgt, rührt gut um und läßt bis zum folgenden Tage stehen, filtriert dann durch ein gewogenes Filter, wäscht mit 150 ccm Wasser nach, trocknet 4 Stunden im Wassertrockenschrank und wägt im Filterwägeglas.

Die Berechnung des gewogenen Phloroglucids auf Furfurol geschieht mittels Division durch einen empirisch ermittelten Divisor, dessen Höhe mit der Phloroglucinmenge wechselt.

Erhaltenes Phloroglucid	0.2	0.22	0.24	0.26	0.28	0.30	0.32	0.34
Divisor	1.820	1.839	1.856	1.871	1.884	1.895	1.904	1.911
	0.36	0.38	0.40	0.45	0.50	0.60 und mehr		
	1.016	1.019	1.020	1.027	1.030	1.031		

Die so ermittelte Furfurolmenge ist noch auf die entsprechende Pentosanmenge umzurechnen. Weiß man, um welche Zuckerart es sich handelt, so berechnet man auf Arabinose oder Xylose, bzw. auf deren Muttersubstanzen, Arabin und Xylan. Sonst führt man die Berechnung mit einem mittleren Faktor aus und gibt das Resultat als „Pentose“ bzw. „Pentosan“ an. Die entsprechende Pentosenmenge verhält sich zur Pentosanmenge wie 1.088, entsprechend den Formeln $C_6H_{10}O_6$ bzw. $C_6H_8O_4$.

$$\begin{aligned}\text{Furfurol} &\times 1.64 = \text{Xylan}, \\ \text{Furfurol} &\times 2.02 = \text{Arabin}, \\ \text{Furfurol} &\times 1.84 = \text{Pentosan}\end{aligned}$$

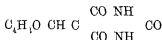
Der Umstand,¹⁾ daß das Kondensationsprodukt von Phloroglucin und Furfurol — eine schwarze, harzige Masse — weder einladende äußere Eigenschaften besitzt, noch völlig unlöslich ist, weshalb die oben angeführten empirisch ermittelten Korrekturen angebracht werden müssen, läßt die Auffindung eines geeigneteren Fällungsmittels für das Furfurol wünschenswert erscheinen.

¹⁾ Siehe auch *Fraps*, *Ann.* 25, 201 (1901).

Als solche dürfte sich das Semioxamazid empfehlen welches Kerp und Ungei¹⁾ für diesen Zweck in Vorschlag gebracht haben

Zur Fällung des Furfurols aus seiner wässrigen Lösung wendet man eine 30—40° warme, frisch bereitete Azidlösung an und läßt das Reaktionsgemisch zur völligen Abscheidung des Kondensationsproduktes einige Stunden stehen, die Substanz wird auf ein Filter gebracht, mit kaltem Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und die Waschwasser mit den organischen Lösungsmitteln in einer samt dem Filter gewogenen Platinschale zur Trockne eingedunstet, der Rückstand ebenso wie die auf dem Filter befindliche Hauptmenge bis zur Gewichtskonstanz (etwa 20 Minuten) bei 110° getrocknet²⁾ und alles zusammen gewogen

Ebenso ist auch für diesen Zweck das von Conrad und Reinbach³⁾ dargestellte Kondensationsprodukt von Furfurol und Barbitursäure



ein helles, gegen alle Lösungsmittel sehr widerstandsfähiges Pulver, besonders geeignet (Ungei und Jäger⁴⁾)

Man benutzt als Reagens eine eventuell filtrierte, Lösung von 2 g Barbitursäure in 100 ccm 12 proz Salzsäure⁵⁾

Die angewandte Menge an Barbitursäure muß das 6—8fache der zu erwartenden Furfurolmenge betragen. Ferner ist es angezeigt, die Reaktionsflüssigkeit besonders in den ersten Stunden nach dem Zusätze der Säure fleißig umzurühren und sie erst nach 24 stündigem Stehen zu filtrieren. Letztere Operation wird im Gooch'schen Tiegel vorgenommen, gewaschen und bei 105° getrocknet

Man setzt die Destillation so lange fort, als noch Furfurolreaktion wahrnehmbar ist und berücksichtigt bei der Berechnung den Löslichkeitskoeffizienten von 1,22 mg für 100 ccm 12 proz Salzsäure

Der Umrechnungsfaktor von Furfurolbarbitursäure auf Furfurol beträgt

$$F = 0.4659, = \lg 66.827$$

Der Prozentgehalt des Niederschlags entspricht daher

$$\lg F + \lg N + (1 - \lg S)$$

N = Niederschlag, S = angewandte Substanz

¹⁾ Siehe S. 655

²⁾ Zu langes Trocknen ist zu vermeiden, da schon bei der angegebenen Temperatur die Substanz zu sublimieren beginnt

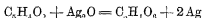
³⁾ B 34, 1339 (1901)

⁴⁾ B 35, 4443 (1902), 36, 1222 (1903) — Fromherz, Z physiol 50, 24 (1907)

⁵⁾ In der Originalarbeit von Ungei und Jäger, B 36, 1223 (1903) Z 4 v u ist, offenbar infolge eines Schreibfehlers, eine Lösung in 12 proz Alkohol vorgeschrieben

Substanzen, welche neben Pentosen Hexosane enthalten, sind von letzteren durch kurzes Aufkochen mit 1 proz Salzsäure zu befeien. Jolles¹⁾ titriert das überdestillierte Furfurol nach dem Behandeln mit Bisulfit mit Jod.

Coimack²⁾ bestimmt das Furfurol, indem er es mittels ammoniakalischer Silberlösung in Brenzschleimsäure überführt



Das abgeschiedene Silber wird durch Titration bestimmt.

4 Biochemischer Nachweis von Rohrzucker und Glucosiden nach Bouquelot³⁾

a) Nachweis des Rohrzuckers in den Pflanzen mit Hilfe von Invertin

Durch Invertin werden von allen Polysacchariden nur Rohrzucker, Raffinose, Gentianose und Stachyose hydrolytisch gespalten, durch die Untersuchung der optischen Eigenschaften kann zwischen dem Rohrzucker und den anderen in Betracht kommenden Körpern mit Sicherheit unterschieden werden.

Darstellung des Invertins. Frische⁴⁾ kaufliche Obeihefe (Backerhefe) wird mit wenig steriliertem Wasser angeteigt, rasch abgesogen und mit dem 8—10fachen Gewicht Alkohol von 95 Proz angefeuchtet. Man läßt das Gemisch 12—15 Stunden sich absetzen, saugt dann ab, wäscht zuerst mit 95proz Alkohol, dann mit Äther und trocknet schließlich bei 30—35° — Das getrocknete Produkt hält sich, vor Feuchtigkeit in einer gut verschlossenen Flasche bewahrt, lange Zeit.

1 g des Präparates wird mit 100 ccm Thymolwasser angefeuchtet. Nach dem Filtrieren erhält man eine klare, sehr wirksame Invertinlösung, die sich über eine Woche lang hält. Man kann ebensogut das trockene Produkt selbst bei auf Rohrzucker zu prüfenden, natürlich vorher mit einem geeigneten Antisepticum versetzten Flüssigkeit zusetzen.

Ausführung der Versuche

Man teilt die zu prüfende Lösung in zwei Teile, den einen A von 50 ccm, welcher als Vergleichsobjekt dient, den anderen B von 200 ccm

¹⁾ B 39, 96 (1906) — M 27, 81 (1906)

²⁾ Z anal 43, 256 (1904)

³⁾ Bourquelot, Journ Pharm Chim (6), 14, 481 (1901) — Bourquelot und Hérissey, C r 134, 1441 (1902), 144, 575 (1907) — Champenois, These, Paris 1902 — Hailay, Thèse, Paris 1905 — Bourquelot und Danjon, C r soc Biol 59, 18 (1905), 60, 81 (1906) — Lefevre, C r soc Biol 60, 513 (1906) — Bourquelot, C r soc Biol 60, 510 (1906) — Vintilesco, These, Paris 1906 — Arch 245, 183 (1907) — Danjon, These, Paris 1906 — Arch 245, 200 (1907) — Remeaud, C r soc Biol 61, 400 (1906) — Bourquelot, Arch 245, 164, 172 (1907) — Laurent, Journ Pharm Chim (6), 25, 225 (1907) — Bourdier, Arch 246, 83 (1908)

⁴⁾ Vor allem auch keine an der Luft getrocknete Hefe

Die Flüssigkeiten werden in fest verschlossenen kleinen Flaschen in einem Trockenschrank zwei Tage lang auf 25—30° erhitzt, nachdem man zuvor in B 1 g Hefepulver gegeben hat

Dann entnimmt man jeder Flasche 200 ccm Flüssigkeit, klagt mit 4 ccm Bleiessigsolution, filtriert und prüft im Polarimeter (im 2 Dezimeterrohre)

Wenn Rohrzucker vorhanden ist, so wird er in B hydrolytisch gespalten sein, infolgedessen wird das Polarimeter, im Vergleich zu A, einen Umschlag nach links anzeigen

b) Nachweis von Glucosiden mittels Emulsin.

Eine große Reihe von Glucosiden ist durch Emulsin hydrolysierbar; alle sind linksdrehend und leiten sich von der Dextrose ab

Polarisiert man ein derartiges Glucosid vor und nach der Hydrolyse, so wird man aus der Drehungsänderung (von links nach rechts) und aus der Bildung eines reduzierend wirkenden Zuckers qualitativ und quantitativ verwertbare Schlüsse ziehen können

Darstellung des Emulsins¹⁾

100 g süße Mandeln werden ungefähr eine Minute lang in kochendes Wasser eingetaucht, abgetropft und sorgfältig geschält. Hierauf zerstoßt man sie in einem Marmormörser so fein wie möglich und maceriert das erhaltene Produkt mit einem Gemische von je 100 ccm destillierten Wassers und gesättigten Chloroformwassers. Nach 24 Stunden preßt man durch ein angefeuchtetes Tuch, setzt zu dem Filtrate 10 Tropfen Eisessig, um das Casein zu fällen und filtriert durch ein angefeuchtetes Filter. Das klare Filtrat (120 bis 130 ccm) fugt man zu 500 ccm 95proz. Alkohols, filtriert den Niederschlag auf ein glattes Filter und wäscht mit einem Gemisch gleicher Teile Alkohol und Äther. Man trocknet im Vakuum über Schwefelsäure und erhält so hornartige, durchscheinende Plattchen, die beim Zerkleinern ein fast weißes Pulver liefern.

Trocken aufbewahrt, hält sich dieses Emulsinpräparat sehr lange wirksam.

Ähnlich bestimmt Desmoulière das Glucogen durch Ermittlung des Gehaltes an durch Pepsin abspaltbarer Glucose

¹⁾ Hérissée, Thèse, Paris 1899, S. 44 — Bourquelot, Arch. 245, 173 (1907)

Viertes Kapitel

Methoxylgruppe und Äthoxylgruppe. — Höhere Alkoxye — Methylenoxydgruppe. — Brückensauerstoff.

Erster Abschnitt

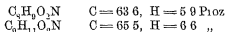
Methoxyl- und Äthoxylgruppe.

1 Qualitative Unterscheidung der Methoxyl und der Äthoxylgruppe

Da es bei der allgemem angewandten quantitativen Bestimmungsmethode der Methoxyl- und Äthoxylgruppen nach Zeisel¹⁾ unentschieden bleibt, ob die vorliegende Substanz Methyl oder Äthyl enthält, ist es häufig notwendig, eine qualitative Untersuchung vorzunehmen

Nach Beckmann²⁾ erhitzt man zu diesem Zwecke die Substanz mit der molekularen Menge Phenylisocyanat im Rohre einige Stunden auf 150° und destilliert das Reaktionsprodukt im Wasserdampfströme. Das übergelassene Öl erstarrt zu einem bei 47° schmelzenden Körper, dem Methylphenylurethan, oder zu dem bei 51° schmelzenden Äthylphenylurethan

Das Produkt wird durch Umkrystallisieren aus einem Gemische von Äther und Petroläther gereinigt und durch die Analyse identifiziert



Feist³⁾ legt bei der Bestimmung im Zeiselschen Apparate alkoholische Dimethylanilinlösung statt Silbernitrat vor und konstatiert, wenn Methyl abgespalten wurde, die Bildung des bei 211—212°

¹⁾ S. 720

²⁾ Ann. 292, 9, 13 (1890)

³⁾ B. 33, 2094 (1900) — Schuler, Arch. 245, 264 (1907) — Hofmann und Bügge beizuhören zum Nachweise der Methoxylgruppe im Eisenmethylnitrat die Substanz mit einer glühenden Kupferspirale und weisen gebildeten Formaldehyd nach. B. 40 3765 (1907)

schmelzenden Trimethylphenylumjodids — Das Dimethyl-
athylphenylumjodid¹⁾ schmilzt bei 124,5—126°

Man kann auch, falls größere Substanzmengen zur Verfügung stehen, das Jodalkyl in Substanz isolieren, indem man beim Zeiselschen Apparat ein gut gekühltes Fraktionierkolbchen vorlegt und den Siedepunkt des in geeigneter Weise getrockneten Produktes bestimmt²⁾

Jodmethyl siedet bei 42—43°, Jodäthyl bei 72° —

Gewöhnlich lassen sich übrigens Äther oder Ester mit Alkali oder Schwefelsäure verseifen und der gebildete Alkohol mittels der Liebenschen Jodoformreaktion³⁾ prüfen

V Meyer empfiehlt,⁴⁾ die betreffenden Jodalkyle in die Nitriolsäuren überzuführen. Methylnitriolsäure Smp 64°, Äthylnitriolsäure Smp 81—82°

Siehe auch noch Decker, B 35, 3073 (1902) — Hofmann, B 39, 3188 (1906), 41, 1626 (1908)

2 Quantitative Bestimmung der Methoxylgruppe

a) Methode von S Zeisel⁵⁾

Diese überaus elegante und unbedingt zuverlässige Methode beruht auf der Überführbarkeit des Methyls der CH₃O-Gruppe durch Jodwasserstoffsäure in Jodmethyl und Bestimmung des Jods in der durch Umsetzung des Jodmethyls mit alkoholischer Silbernitratlösung erhaltenen Doppelverbindung von Jodsilber und Silbernitrat, bzw dem aus der Doppelverbindung mit Wasser entstehenden Jodsilber

Sie liefert immer quantitativ richtige Ergebnisse (Fehlergrenze etwa ± 0,5 Proz des Gesamt-methoxylgehaltes), wenn nicht die Substanz durch Umlagerung unter dem Einflusse der Jodwasserstoffsäure während der Reaktion selbst teilweise in eine O-methylierte Verbindung übergeht⁶⁾ oder einer anderen anomalen Reaktion unterliegt⁷⁾ und wenn es gelingt, die Substanz wenigstens partiell in Lösung zu bringen⁸⁾

Auch Oximäther lassen sich nach diesem Verfahren analysieren⁹⁾

In manchen seltenen Fällen wird auch an Stickstoff gebundenes Alkyl schon durch siedende Jodwasserstoffsäure mehr oder weniger weitgehend abgespalten, andererseits kann bei stickstoffhaltigen Substanzen

¹⁾ Claus und Howitz, B 17, 1325 (1894)

²⁾ Z B Fromm und Emster, B 35, 4355 (1902)

³⁾ Seite 394 — Siehe Winzheimer, Arch 246, 355 (1908)

⁴⁾ M u J 1, 222

⁵⁾ M 6, 989 (1885), 7, 406 (1886) — Bericht über den III intern Kongreß f angew Chemie, 2, 63 (1898)

⁶⁾ Goldschmidt und Hemmelmayr, M 15, 325 (1894) — Pollak, M 18, 745 (1897) — Herzig und Hauser, M 21, 872 (1900) — Vgl Moldauer, M 17, 470 (1896)

⁷⁾ Hesse, B 30, 1985 (1897) — Bistitzky und Herbst, B 35, 3140 (1902) — v Schmidt, M 25, 295 (1904)

⁸⁾ Siehe S 733

⁹⁾ Kaufler, B 35, 753 (1902)

während der Reaktion Alkyl an den Stickstoff wandern, und kann dann nur nach der Heizing-Meyerschen Methode bestimmt werden. Siehe hierüber S. 834.

Der Apparat zu dieser Bestimmung besteht in der ursprünglichen Zeiselschen Versuchsanordnung aus einem mit Wasser von etwa 40—50° gespeisten Rückflußkühler K (Fig. 213), an dem ein Kolben A von 30—35 ccm Inhalt mittels Korkstopfens befestigt ist, an dessen Halse in der aus der Figur ersichtlichen Weise ein knapp vor der Lotstelle verengtes Seitenrohr zum Zuleiten von Kohlendioxyd angesetzt ist.

Das obere Ende des Kühlohres ist erweitert, um vermittels eines einfach gebohrten Korkes einen Geißleischen Kahlapparat anfügen zu lassen. Der Kahlapparat ist mit Wasser gefüllt, in welchem $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ g amorphen roten Phosphors suspendiert worden sind. Er steht

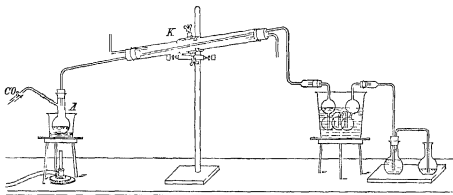


Fig. 123

während des Versuches in einem auf ca. 50—60° zu haltenden Wasserbade und dient dazu, den durchstreichenden Jodmethyldampf von mitgeissener Jodwasserstoffsäure und von Joddampf zu befreien. An diesen Waschapparat ist vermittels Korkes ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr angesetzt.

Dieses leitet den Dampf des Jodmethyls bis an den Boden eines ca. 80 ccm fassenden Kolbens, in welchem 50 ccm alkoholischer Silbernitratlösung enthalten sind, und geht durch die eine Bohrung eines in den Kolben eingesetzten Korkes, in dessen zweiter ein doppelt rechtwinklig gebogenes Glasrohr eingefügt ist. Der kürzere Schenkel desselben mündet unterhalb des Korkes, der längere reicht bis auf den Boden eines zweiten kleineren Kolbens, das mit 25 ccm Silbernitratlösung beschickt ist.

Man kann auch einfach ein Destillierkolben nehmen, dessen abgebogenes Ansatzrohr in das zweite Kolbchen taucht. In der Regel braucht man übrigens das zweite Kolbchen gar nicht.

Ein Siedekolbchen, welches die direkte Einwirkung der heißen Jodwasserstoffsäure auf den Kolb verhindert, haben Benedikt¹⁾ und M. Bamberger²⁾ konstruiert (Fig. 216)

Modifikationen des Apparates³⁾ haben Benedikt und Gießner⁴⁾ angegeben, welche einen Kugelapparat verwenden, der zugleich als Rückflußkühler und Waschapparat dient, sowie Leo

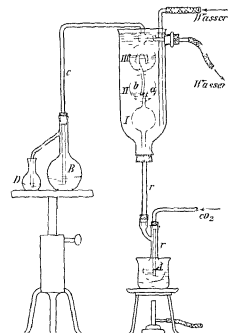


Fig. 214 Apparat von Benedikt

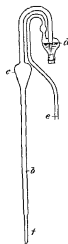


Fig. 215

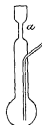


Fig. 216

Ehmann⁵⁾, Perkin⁶⁾, Hesse⁷⁾, Decker⁸⁾, Stittai⁹⁾, Hewitt und Moore¹⁰⁾

¹⁾ Ch. Ztg. 13, 872 (1889)

²⁾ M 15, 509 (1894)

³⁾ Siehe auch Ann. 272, 290, Ann. (1893). In manchen Fällen kann man mit dem Apparate von Heitzig und Hans Meyer (S. 834) auskommen. Moldauer, M 17, 166 (1896) — Weidel und Pollak, M 21, 25 (1900) — Heitzka, M 26, 234 Ann. (1905)

⁴⁾ Ch. Ztg. 13, 872 (1889)

⁵⁾ Ch. Ztg. 14, 1767 (1890), 15, 221 (1891)

⁶⁾ Soc. 83, 1367 (1903)

⁷⁾ B 39, 1142 (1906)

⁸⁾ B 36, 2895 (1903)

⁹⁾ Z. anal. 42, 579 (1903)

¹⁰⁾ Soc. 81, 318 (1902)

Der einfachste und zweckmäßigste Apparat dürfte wohl der von Hans Meyer¹⁾ angegebene sein (Fig 215)

Bei f wird das an dieser Stelle ausgezogene Rohr b in das Bambergersche Kochkolbchen eingesetzt²⁾ b dient als Luftkühler und trägt zur Sicherheit eine kegelförmige Erweiterung c In d, welches von unten durch einen Korkstopfen verschlossen wird, füllt man nach dem Umkehren des Apparates etwas Wasser und einige Milligramme roten Phosphor ein Bei e taucht das Ableitungsrohr in die alkoholische Silbernitratlösung

Die Länge von b bis zur Biegung beträgt 50 cm, der Durchmesser 10 mm, der Inhalt von d 15 ccm

Der Apparat ist leicht und billig herstellbar, wenig zerbrechlich und leicht zu reinigen Er kann mit gleich gutem Erfolg auch für die Bestimmung von Alkyl am Stickstoff benutzt werden

Bei schwefelhaltigen Substanzen ist die Zeiselsche Methode nicht anwendbar,³⁾ und ebenso wenig darf die Jodwasserstoffsäure vermittle Schwefelwasserstoffs bereitet sein, da sie dann nicht gut von flüchtigen Schwefelverbindungen zu befreien ist, welche Anlaß zur Bildung von Mercaptan und Schwefelsilber geben würden⁴⁾

Hat eine Jodwasserstoffsäure bei einer blinden Probe einen merkbaren Niederschlag im Silbernitratkolbchen ergeben, so muß man die Säure, welche ein sp Gew von 1.7—1.72 haben soll, durch Destillation reinigen,⁵⁾ wobei man das erste und das letzte Viertel des Destillates verwirft und nur die Mittelfraktion zu den Bestimmungen benutzt

Säure vom sp Gew 1.9 wird in solche von 1.7 verwandelt, wenn man auf je 15 ccm der ersteren 5 ccm Wasser zusetzt

Die Silbernitratlösung wird durch Lösen von je 2 Teilen des geschmolzenen Salzes in je 5 Teilen Wasser und Zusatz von je 45 ccm absoluten Alkohols bereitet Man bewahrt die Lösung im Dunkeln auf und gießt vor dem Versuche die nötige Menge durch ein Filter in das Kolbchen, und setzt ihr schließlich einen Tropfen reiner Salpetersäure zu⁶⁾

¹⁾ M 25, 1213 (1904) — Zu beziehen von F Huguershoff, Leipzig, und von S Grunwald, Prag, Salmgasse

²⁾ Die Verengung des Rohres ist so zu bemessen, daß dasselbe ziemlich genau in die Verengung a des Kochkolbchens paßt Dadurch wird vermieden, daß Jodwasserstoffsäure zum Korkstopfen gelangt

³⁾ Über die Methoxylbestimmung in schwefelhaltigen Substanzen siehe S 736

⁴⁾ Eine brauchbare, mittels Phosphors bereitete „Jodwasserstoffsäure für Methoxylbestimmungen“ wird von C A F Kahlbaum in Berlin in den Handel gebracht

⁵⁾ Kochen am Rückflußkühler, wie es Benedikt empfiehlt, führt selbst bei mehrtägigem Erhitzen nicht zum Ziele — Die flüchtige Substanz, welche bei Blindversuchen einen Niederschlag veranlaßt, ist wahrscheinlich Jodeyan Roser und Howard, B 19, 1596 (1896)

⁶⁾ Zeisel, Bei ub d III intern Kongreß f ang Chemie, Wien 1898

1 Verfahren für nicht flüchtige Substanzen

Zur Ausführung des Versuches wird der vollständig zusammengestellte Apparat auf dichten Schluß geprüft, die Silberlösung eingefüllt, das Kochkolbchen mit 0,2–0,3 g Substanz und 10 cm Jodwasserstoffsäure beschickt, wieder an den Apparat angefügt und durch einen Mikrobrenner bis zum Sieden des Inhaltes erhitzt, während gewaschenes Kohlendioxyd — etwa 3 Blasen in 2 Sekunden — durch den Apparat streicht ¹⁾

In das Kochkolbchen bringt man auch, falls man nicht die Bambergische Modifikation benutzt, zur Vermeidung von Siedeverzug einige erbsengroße Tonsstückchen.

Nach etwa 10–15 Minuten, vom Beginne des Siedens der Jodwasserstoffsäure gerechnet, beginnt die Silberlösung sich zu trüben, und bald wird der Kolbcheninhalt undurchsichtig von der Ausscheidung der weißen Doppelverbindung von Jodsilber und Silbernitrat.

Der Inhalt des zweiten Kolbchens bleibt fast immer klar, und nur bei sehr methoxyreichen Substanzen und raschem Gange des Kohlendioxydstromes — wobei es auch (durch mitdestilliertes Wasser) zu Gelbfärbung des Inhaltes im ersten Kolbchen kommen kann — zeigt sich manchmal eine schwache Trübung in demselben.

Das Ende des Versuches ist fast immer sehr scharf daran zu erkennen, daß die Flüssigkeit sich vollkommen über dem nunmehr kristallinischen Niederschlage klärt.

Wenn aber die Methylabspaltung sehr langsam erfolgt, so kann die Beendigung des Versuches nicht auf diese Weise erkannt werden. Es empfiehlt sich daher stets ²⁾, nach dem Absetzen des Niederschlages, das Vorlegokolbchen gegen ein solches mit frischer Lösung — es genügt dann eine viel kleinere Silbermenge — auszutauschen, oder rasch durch Dekantation die klare Lösung vom Niederschlage in ein anderes Kolbchen zu leeren, und letzteres vorzulegen. Man erhitzt dann noch $\frac{1}{2}$ Stunde weiter, während deren kein neuerlicher Niederschlag auftreten darf, widrigenfalls man nach Klärung desselben nochmals in der geschilderten Weise vorzugehen hat.

Die Dauer der Bestimmungen beträgt im allgemeinen 1 bis höchstens 2 Stunden.

Nun werden die beiden Vorlegokolbchen samt Zuleitungsrohr vom Apparate abgenommen, der Inhalt des zweiten mit der 5fachen Menge Wassers verdünnt und, falls nach mehreren Minuten keine Trübung entsteht, weiter nicht berücksichtigt, sonst mit dem Inhalte des ersten Kolbchens vereinigt und auf etwa 500 cm mit Wasser verdünnt.

¹⁾ In die Waschflüsse des Kohlensäureapparates gibt man verdünnte wässrige Silbernitratlösung, um — von einem etwaigen Kiesgehalte des Marmors stammenden — Schwefelwasserstoff zu zerstören.

²⁾ Siehe auch Perkin, Soc. 83, 1370 (1903).

Von den Glasrohren wird der anhaftende Niederschlag mit Feder fahne und Spitzflasche entfernt und in das Becherglas gespült

Dieser Teil des Niederschlages ist gewöhnlich (durch Phosphorsilber?) dunkel gefarbt, was jedoch auf das Resultat der Bestimmung ohne Einfluß ist

Der Inhalt des Becherglases wird nun auf dem Wasserbade auf die Hälfte eingedampft, mit Wasser und wenigen Tropfen Salpetersäure wieder aufgefüllt, bis zum völligen Absitzen des gelben Jodsilberniederschlags digeriert und dann in üblicher Weise das Jodsilber bestimmt, wobei man den § 30 beschriebenen Apparat benutzt

Perkin zieht es vor,¹⁾ die alkoholische Silberlösung langsam in kochendes, mit Salpetersäure versetztes Wasser einzutragen, und noch bis zum Vertreiben der Hauptmenge des Alkohols einzudampfen

2 Modifikation des Verfahrens für leicht flüchtige Substanzen

Hat man flüchtige Substanzen zu analysieren, so gelangt man auch gewöhnlich zum Ziele, wenn man zu Beginn des Versuches kaltes Wasser durch den Rückflußkühler schickt und den Kohlendioxidstrom langsam gehen läßt

Für besonders leicht flüchtige Substanzen hat Zeisel²⁾ folgendes Verfahren angegeben 0.1—0.3 g Substanz werden in einem leicht zerbrechlichen, zugeschmolzenen Glaskugeln abgewogen

Um das Zertrümmern desselben zu erleichtern, schließt man ein etwa 2 cm langes, scharfkantiges Stückchen Glasrohr mit in die Einschmelzrohre ein, in der die Umsetzung der Substanz mit 10 ccm Jodwasserstoffsäure vom sp Gew 1.7 durch 2stündiges Erhitzen auf 130° bewirkt wird

Die Rohre soll eine Länge von 30—35 cm und 12—15 cm innere Weite besitzen Das eine Ende des Rohres geht in einen durch Anloten eines zylindrischen Glasrohres hergestellten Fortsatz von 10 cm Länge und 1—2 mm innerer Weite aus, das andere Ende desselben ist derauf zu einer Capillare ausgezogen, daß ein Kautschukschlauch gut schließend darüber gezogen werden kann

Die beiden Spitzen der Rohre sollen, wenn auch nicht zu fein, so doch so beschaffen sein, daß sie leicht abgebrochen werden können, wenn man sie — nach dem Erhitzen — anfeilt

Nachdem man durch Schütteln des Rohres das Glaskugeln zerbrochen und danach das Rohr wie angegeben erhitzt hat, wird das letztere beiderseits angefeilt und mit dem angeloteten Ende in einen 3fach durchbohrten Kork eingesetzt, der ein weithalsiges Kolbchen mit dem Rückflußkühler verbindet

In der dritten Bohrung dieses Korkes steckt ein 2fach gehö-

¹⁾ Soc. 88, 1370 (1903)

²⁾ M. 7, 406 (1886)

gener, nicht zu schwacher Glasstab von beistehender Form (\sqcap), durch dessen Drehung die über seinen unteren, horizontalen Arm hinwegragende Spitze des eingesetzten Einschmelzrohres leicht abgebrochen werden kann

Ist so das Rohr zuerst unten geöffnet worden, so wird durch solches Klopfen mit dem Finger, dann durch vorsichtiges Erhitzen der oberen Spitze die Flüssigkeit aus derselben vertrieben und nach dem Erkalten ein guter Kautschukschlauch darüber gezogen, welcher zu dem bereits in richtigem Gange befindlichen Kohlensäureapparat führt

Nun wird die obere Spitze innerhalb des Schlauches abgebrochen. Die Flüssigkeit, von der schon beim Öffnen der unteren Spitze ein Teil ausgeflossen ist, wird nun ganz ins Siedekolbchen gedrängt. Von da ab wird genau so vorgegangen, wie bei der Analyse nicht flüchtiger Methoxylverbindungen

3 Bemerkungen zur Zeiselschen Methode

Die Methode ist auch bei chlor-¹⁾ (Zeisel) und bromhaltigen (G. Pum²⁾ sowie Nitroverbindungen anwendbar, nicht bei schwefelhaltigen (Zeisel³⁾, Benedikt und Bambeiger⁴⁾

Bei der Analyse von Nitrokorpern und überhaupt bei Substanzen, welche aus der Lösung viel Jod abscheiden, empfiehlt es sich, auch in das Siedekolbchen etwas roten Phosphor zu geben⁴⁾

Der Wasch Apparat muß nach je 4—5 Bestimmungen frisch gefüllt werden

Da manche Substanzen unter dem Einflusse der Jodwasserstoffsäure verharzen, wodurch infolge Einhüllung unangegriffener Substanz die Jodmethylabspaltung verzögert oder teilweise verhindert werden kann, empfiehlt es sich unter allen Umständen, der Jodwasserstoffsäure 6—8 Volumprocente Essigsäureanhydrid hinzuzufügen, wie dies Herzog⁵⁾ beim Methyl- und Acetylathylquercetin, beim Rhamnetin und Triäthylphloroglucin mit Erfolg versuchte

In manchen Fällen ist auch ein viel größerer Essigsäureanhydridzusatz von Vorteil. So hat Wolf im Prager Univ. Labor gefunden, daß der Brassidinsäuremethylester, der nach dem üblichen Verfahren bloß ungefähr die Hälfte (45 Proz.) des theoretischen Methoxylgehaltes finden läßt, recht befriedigende Resultate liefert, wenn man zu Verseifung eine Mischung gleicher Mengen (je 10 ccm) Jodwasserstoffsäure und Anhydrid verwendet. Ähnliche Erfahrungen machten

¹⁾ Manchmal liefern indessen stark chlorhaltige Substanzen unbefriedigende Resultate. Decker und Solonina, B 83, 3223 (1902)

²⁾ M 14, 498 (1893)

³⁾ M 7, 409 (1886)

⁴⁾ M 12, 1 (1891) — Reinigen des Phosphors. Z anal 42, 586 (1903)

⁵⁾ M 9, 544 (1898) — Siehe auch Pomeranz, M 12, 383 (1891) — Hewitt und Moore, Soc 81, 321 (1902), — Perkin, Soc 83, 1370 (1903) — Finckh, Soc 93, 1516 (1908)

Goldschmiedt und Knopfe¹⁾ bei einem aus Chlorbenzylidibenzylketon erhaltenen Ester $C_{22}H_{16}O(OCH_3)$

Baeyer und Villiger empfehlen einen Zusatz von Eisessig²⁾

Der Zusatz der Essigsäure, resp des Anhydrids, bewirkt in solchen Fällen eine Vergrößerung der Löslichkeit der Substanz. Zum Gelingen der Operation ist ja, was eigentlich selbstverständlich ist, die an die Lösung geknüpfte innige Berührung der Substanz mit der Jodwasserstoffsäure unerlässlich. So haben Boyd und Pitman gezeigt,³⁾ daß Trichloranisol und Tribromanisol ohne Zusatz eines Lösungsmittels zur Jodwasserstoffsäure völlig unbefriedigende Zahlen liefern, während sie, mit einem Gemisch aus gleichen Teilen Jodwasserstoffsäure 17 und Eisessig gekocht, quantitativ zerlegt werden.

Ebenso konnte Hans Meyer die falschen Resultate⁴⁾ von R. Meyer und Marx bei der Untersuchung der Bromphenolphthalenester in diesem Sinne rektifizieren⁵⁾

Es gibt aber immerhin Fälle, in denen die Jodsilberabscheidung, sei es infolge ungenügender Löslichkeit der Substanz, sei es wegen allzu großer Stabilität derselben,⁶⁾ unter den normalen Versuchsbedingungen (1—2stündige Dauer des Erhitzens, Jodwasserstoffsäure vom sp. Gew. 17) nicht vollständig ist⁷⁾

In solchen Fällen ist der Versuch nach 2 Stunden zu unterbrechen, neue Silberlösung vorzulegen und nach Zusatz von 2—3 cem Jodwasserstoffsäure 196 wieder mehrere Stunden zu kochen. Dieser Vorgang wird wiederholt, bis die Silberlösung auch nach mehrstündigem Kochen klar bleibt. Bei der Methoxylbestimmung solcher resistenter Substanzen pflegt sich der Beginn der Jodsilberabscheidung nicht durch eine milchige Trübung, sondern durch das Ausfallen glänzender Krystallfitter anzuzeigen. — Über den umgekehrten Fall allzu leichte Abspaltung von Stickstoff Alkyl, welches das Vorhandensein einer Methoxylgruppe vortauscht, siehe S. 840.

In manchen Fällen ist auch Zusatz von amorphem Phosphor anzuraten, oder ausschließliche Anwendung von Saure 196⁷⁾

Substanzen, welche unter dem Einflusse der Jodwasserstoffsäure verharzen, geben leicht zur Verstopfung des Kohlendioxyd-Zuleitungsrohres Anlaß.

¹⁾ M. 20, 743, Ann. (1899) — Siehe auch Grafe, M. 25, 1019 (1904)

²⁾ B. 35, 1199 (1902)

³⁾ Soc. 87, 1255 (1905)

⁴⁾ B. 40, 1437 (1907)

⁵⁾ B. 40, 2432 (1907) — R. Meyer und Marx, B. 41, 2447 (1908)

⁶⁾ Siehe auch unter „Äthoxylgruppe“. Angeblich nicht entalkylierbar sind p-Methoxystilben und der Methylenather des 3,4-Dioxy-4'-Methoxystilbens. Funk, Diss., Bern 1904 — Sulzer, Diss., Bern 1905, S. 36 — Ebenso das Dibromäthylbromid. Hoering, B. 37, 1559 (1904)

⁷⁾ Decker und Solonina, B. 36, 2898 (1903) — Goldschmiedt, M. 26, 1147 (1905) — Hans Meyer, M. 27, 262 (1906) — Herzog und Polak, M. 29, 267 (1908) — Herzog und Kohn, M. 29, 296 (1908)

Auch die Bestimmung von Krystallalkohol¹⁾ kann nach der Zeisel'schen Methode mit befriedigendem Resultate erfolgen

Goldschmidt schlägt zu diesem Zwecke folgende Versuchsanordnung vor: *) Ein U förmig gebogenes Röhrchen, zur Aufnahme der gewogenen Substanz, wird an ein Bambeigesches Glaskolbchen dicht angeschmolzen, daß das in das Kolbchen geleitete Kohlendioxyd zuerst durch das Röhrchen strichen muß, welches in einem Flüssigkeitsbade auf 105—110° erhitzt wird. Der Gasstrom führt dann den entweichenden Alkohol in die siedende Jodwasserstoffsäure. Wegen der großen Flüchtigkeit des Methylalkohols versieht man das Kolbchen mit einem Aufsätze, wie ihn J. Heitzig und Hans Meyer für die Bestimmung des Methyls am Stickstoff empfohlen haben³⁾ und beschickt diesen gleich bei Beginn der Operation mit so viel Jodwasserstoffsäure, daß die aus dem Kolbchen entweichenden Dämpfe durch die Flüssigkeit glücken müssen. Nach beendigter Operation läßt man die Jodwasserstoffsäure aus dem Aufsätze in das Kolbchen zurückfließen, erhitzt wiederum und so noch ein drittes Mal.

b) Modifikationen des Verfahrens durch Gregor.⁴⁾

Gregor verwendet nach einem Vorschlage von Glücksmann zum Füllen des Waschapparates statt Phosphor eine kaliumcarbonathaltige Eisenginsäurelösung (je 1 Teil Kaliumcarbonat und Säure auf 10 Teile Wasser). Dies hat den Nachteil, daß man den Apparat nach jeder Bestimmung frisch füllen muß — während man bei der Anwendung von Phosphor 5—6 Bestimmungen hintereinander machen kann — und beseitigt nur den „Schonheitsfehler“, daß das Jodsilber sich ein wenig geschwärzt zeigt, wenn man nicht ganz sorgfältig gereinigten Phosphor anwendet.

Übrigens fand Moll van Charante⁵⁾, der die Gregor'sche Methode nachprüfte, daß man mit Kaliumcarbonat und Eisenginsäure immer ein Dehrit an Methoxyl erhält (bis zu 30 Proz. des Methoxyl gehaltenes), das sich durch eine Zersetzung des Jodmethyls durch das Kaliumarsenit erklärt, was nach den Arbeiten von Klinge und Kientz⁶⁾ beziehungsweise Rudorf⁷⁾ erklärlich ist. — Dagegen erhält man nach Pribram⁸⁾ richtige Zahlen, wenn man die Eisenlösung verdünnter anwendet, als der Gregor'schen Vorschrift entspricht.

Die zweite Modifikation besteht in der Verwendung einer salpetersauren Silbernitratlösung, und Titration des nicht gefallten Silbers nach Volhard.

¹⁾ J. Heitzig und Hans Meyer, M 17, 437 (1896) — Chloralalkoholat Schmidinger, M 21, 36 (1900)

²⁾ M 19, 325 (1898)

³⁾ M 15, 613 (1894) — siehe S 837

⁴⁾ M 19, 116 (1898)

⁵⁾ Rec 21, 38 (1902)

⁶⁾ Ann 249, 147 (1888)

⁷⁾ B 20, 2608 (1887)

⁸⁾ Privatmitteilung — Kropatschek, M 25 583 (1904)

17 g Silbernitrat werden in 30 ccm Wasser gelöst und diese Lösung mit absolutem Alkohol auf einen Liter verdünnt. Diese Lösung wird mit $\frac{1}{10}$ -Rhodankaliumlösung gestellt. Für jede Analyse werden von der Silberlösung 50 ccm in das erste und 25 ccm in das zweite Kolbchen gebracht und mit einigen Tropfen salpetrigsaurem Salpetersäure versetzt. Nach Beendigung der Reaktion wird der Inhalt beider Kolbchen in einen 250 ccm fassenden Meßkolben gespült, mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt, kräftig umgeschüttelt und durch ein trockenes Faltenfilter in ein trockenes Gefäß abfiltriert. Je 50 oder 100 ccm werden dann mit reiner Salpetersäure und Ferrisulfatlösung versetzt und nach Volhard¹⁾ titiert.

Berechnung der Methoxylbestimmung

100 Gewichtsteile Jodsilber entsprechen

13.20 Gewichtsteilen CH_3O und
6.38 „ „ CH_3

Faktorentabelle

CH_3O

1	2	3	4	5	6	7	8	9
132	264	396	528	660	792	924	1056	1188

CH_3

1	2	3	4	5	6	7	8	9
638	1276	1914	2552	3190	3828	4466	5104	5742

3. Quantitative Bestimmung der Athoxylgruppe

Die Bestimmung wird nach Zeisel²⁾ genau so vorgenommen, wie oben beim Methoxyl angegeben wurde.

In einzelnen Fällen haben sich die Äthyllderivate soviel stabiler erwiesen, als die zugehörigen Methyläther, daß die Athoxylbestimmung in Frage gestellt ist, während die Methoxylbestimmung anstandslos verläuft.

Derartige Verhältnisse zeigen die Äther des Kyuunins³⁾ und des p-Oxychinolins⁴⁾.

¹⁾ J. pr. (2), 9, 217 (1874) — Ann. 190, 1 (1877)

²⁾ M. 7, 406 (1886)

³⁾ Hans Meyer, M. 27, 253 (1906)

⁴⁾ Hans Meyer, M. 27, 992 (1906)

100 Gewichtsteile Jodsilber entsprechen

19.21 Gewichtsteilen C_2H_5O oder

12.34 „ C_2H_5

Faktorentabelle

C_2H_5O

1	2	3	4	5	6	7	8	9
1921	3842	5763	7684	9605	11526	13447	15368	17289

C_2H_5

1	2	3	4	5	6	7	8	9
1234	2468	3702	4936	6170	7404	8638	9872	11106

4 Methoxyl (Athoxyl-)Bestimmungen in schwefelhaltigen Substanzen

Die Zeiselsche Methode ist für schwefelhaltige Substanzen nicht wohl anwendbar, weil der durch die reduzierende Wirkung der Jodwasserstoffsäure entstehende Schwefelwasserstoff zur Bildung von Schwefelsilber und von Mercaptan Veranlassung gibt, wodurch ein beträchtliches Minus an Methoxyl bedingt wird. Qualitativ ist indessen die Methode trotzdem auch dann noch brauchbar, wie dies u. a. Lindsey und Tollens¹⁾ gezeigt haben.

Für Carbonsäureester schwefelhaltiger Substanzen und für Sulfosäureester, überhaupt für Substanzen, bei denen die Methoxylgruppen durch Lauge abgespalten sind, hat Kauffler²⁾ eine passende Modifikation des Zeiselschen Verfahrens angegeben.

Methoxylbestimmung nach Kauffler

Der Apparat besteht aus einem kleinen, ca 15 ccm fassenden Fraktionierkolben (Verseifungskolben) mit rechtwinklig gebogenem Ansatzrohr. In dieses Kolben kommt die Substanz und die zur Verseifung dienende Lauge. Das Ansatzrohr ragt in ein U-Rohr, welches mit ausgeglühten, mit Kupfersulfat getränkten Bimssteinstücken beschickt ist. An das U-Rohr schließt sich das Absorptionsgefäß an, wozu ein Winklerscher Absorptionsapparat gewählt werden kann, der einen senkrechten, breiten und hohen Ansatz trägt,

¹⁾ Ann. 267, 359 (1892)

²⁾ M. 22, 1105 (1901)

welcher so dimensioniert sein soll, daß er mehr als das Doppelte der Jodwasserstoffsäure faßt, die in den Windungen des Apparates enthalten ist. Diese Vorrichtung wird mit dem Zeiselschen Apparat verbunden.

Wegen der Verwendung von Lauge kann man die Bestimmung nicht im Kohlendioxidstrome ausführen. Der Apparat wird vielmehr an die Pumpe angeschlossen und ein langsamer Luftstrom durchgesaugt, aus diesem Grunde dient als Vorlage für das Jodmethyl ein Fraktionierkolben, dessen Rohr in einen kleineren, ebenfalls mit Silbernitratlösung gefüllten Fraktionierkolben taucht, der mittels seines Ansatzrohres an die Pumpe angeschlossen wird. Selbstverständlich muß die durchzusaugende Luft zur Befreiung von Säuren zunächst durch eine Waschflasche mit Alkali und dann zur Trocknung durch konzentrierte Schwefelsäure geleitet werden.

Die Ausführung geschieht wie folgt

Nachdem man sich überzeugt hat, daß durch alle Teile des Apparates ein gleichmäßiger Luftstrom geht, wird die Substanz mittels eines Wagehohorns in den Verseifungskolben eingebracht und 3—6 ccm wässriger Kalilauge (sp. Gew. 1.27) hinzugefügt. Gleichzeitig wird der mit der für diesen Zweck gebräuchlichen Jodwasserstoffsäure (sp. Gew. 1.7) gefüllte Winkelapparat durch eine Eis-Kochsalzmischung gekühlt, während das U-Rohr mit den Kupfersulfatbimssteinen durch ein Becherglas mit Wasser auf 80—90° erwärmt wird. Der Verseifungskolben wird in einem Öl- oder Glycerinbade langsam erhitzt, so daß schwaches Sieden stattfindet und dies so lange fortgesetzt, bis der Kolbeninhalt dickflüssig oder fest ist. Hierauf nimmt man das Ölbad ab, läßt unter fortwährendem Durchsaugen von Luft erkalten und füllt nun wieder etwas Lauge nach, die auf gleiche Weise eingedampft wird. Sobald dies eingetreten ist, wird die Kaltemischung fortgenommen, der Winkelapparat abgetrocknet und einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur belassen (ca. $\frac{1}{2}$ Stunde). Nachdem nunmehr angenommen werden kann, daß sämtlicher Alkohol durch den kontinuierlichen Luftstrom hinübertransportiert ist, beginnt man das Erhitzen der Jodwasserstoffsäure. Um zu heftiges Stoßen und Spritzen zu vermeiden, empfiehlt es sich, bloß die unterste Windung des Winkelapparates in ein Öl- oder Glycerinbad eintauchen zu lassen, welches langsam auf 140 bis 150° erwärmt wird. Um ein Zurückspritzen sicher zu vermeiden, kann man in diesem Stadium das Tempo des Luftstromes etwas beschleunigen. Sobald alles Jodmethyl hinüberdestilliert ist, löscht man die Flamme unter dem Ölbad des Winkelapparates ab und läßt während des Abkühlens der Jodwasserstoffsäure den Luftstrom noch eine Zeitlang durchstreichen. Nimmt man die Vorlage zu früh ab, so geschieht es meistens, daß die überhitzte Jodwasserstoffsäure plötzlich aufkocht und in das U-Rohr mit den Bimssteinstücken geschleudert wird.

Bis zu diesem Zeitpunkte dauert die Bestimmung 3—4 Stunden, das weitere Verfahren ist dasselbe wie bei einer gewöhnlichen Methoxylbestimmung. Die Jodwasserstoffsäure kann mehrere Male hintereinander gebraucht werden.

Die Methode steht an Genauigkeit nicht viel hinter der Zeiselschen zurück.

Auch sei bemerkt, daß man imstande ist, nach diesem Verfahren in Kombination mit der Methoxylbestimmung von Zeisel Methyl am Carboxyl von Methyl in atherischer Bindung zu differenzieren, was bei der Untersuchung von Atherestern Anwendung finden kann.

5 Bestimmung hochemolekularer Alkylxyde.

Wie Nencki und Zaleski¹⁾ bei der Analyse des Acethaminmonoamylather gezeigt haben, läßt sich selbst die Bestimmung des Amyljodids im Zeiselschen Apparate durchführen²⁾.

Für die Bestimmung des (Iso-) Propylrestes haben Zeisel und Fanto³⁾ einen eigenen Apparat konstruiert.

Man wird aber auch hier in jedem Falle mit dem beschriebenen weit einfacheren Apparat von Hans Meyer auskommen, wenn man das Rohr desselben mit einem oben offenen Kühler versieht, durch den 60—80° warmes Wasser geschickt wird, und auch das Waschgefäß in ein mit heißem Wasser gefülltes Becherglas eintanchen läßt.

Zum Erzeugen des Warmwasserstromes ist der Ehmannsche Heizkörper⁴⁾ (Fig. 217) sehr geeignet.

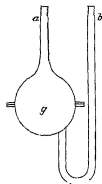


Fig. 217

Der aus verzinktem Kupfer bestehende Kessel *g* wird auf einen Dreifuß gesetzt, der Kühler des Methoxylapparats mittels Kautschukschläuchen mit der Heizvorrichtung so verbunden, daß *a* mit dem oberen, *b* mit dem unteren Ansatzrohr korrespondiert, dann wird von oben so viel Wasser eingegossen, daß auch die oberste Biegung des Kuhlrohres davon bedeckt ist. Dann sind auch der Heizkörper und dessen Verbindungen mit dem Kühler mit Wasser gefüllt. Für die richtige Zirkulation des aus dem Heizgefäße kommenden warmen Wassers ist es wichtig, etwaige Luftblasen aus den Kautschukschläuchen herauszuquetschen. Unter

¹⁾ Z. physiol. 60, 408 (1900).

²⁾ Auch die von Benedikt und Bambeiger, M. 11, 262 (1890) bestimmte „Methylzahl“ des Holzgumms ist nach Zeisel (Bericht über den III. Kongress f. ang. Ch., Wien 2, 67 [1898]) wahrscheinlich auf Amyljodid zu beziehen.

³⁾ Ztschr. f. d. landwirtsch. Versuchswesen in Österreich 1902, 729.

⁴⁾ Benedikt und Bambeiger, Ch. Ztg. 15, 221 (1891). — Zu beziehen von W. J. Rohrbachs Nachf. Wien, Kainthausstr. 50.

den Heizapparat stellt man eine Flamme und reguliert sie so, daß das Wasser während der ganzen Operation im Kühler $70^{\circ} + 10^{\circ} \text{ C}$ zeigt. Eine zweite Flamme bunt man unter einem mit Wasser gefüllten Becherglase an, innerhalb dessen sich der Waschapparat befindet. Das Wasser soll hier ungefähr die gleiche Temperatur annehmen, wie das im Kühler zirkulierende ¹⁾

Zweiter Abschnitt

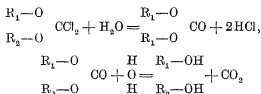
Methylenoxydgruppe.1 Qualitativer Nachweis der Methylenoxydgruppe $\text{CH}_2 \begin{smallmatrix} \text{O} \\ | \\ \text{O} \end{smallmatrix}$

1 Methylenäther werden durch konzentrierte Jodwasserstoffsäure unter Kohleabscheidung zersetzt, ihre Gegenwart ist daher bei der Methoxylbestimmung nach Zeisel ohne Einfluß ²⁾

2 Beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid³⁾ oder mit Thionylchlorid unter Druck⁴⁾ gehen die Methylenäther in Dichloride



über, die beim Kochen mit Wasser nach dem Schema



unter Kohlendioxydentwicklung zerfallen

Diese Reaktion, die im allgemeinen sehr glatt verläuft, konnte zu einer quantitativen Bestimmungsmethode der Methylenoxydgruppe ausgearbeitet werden

3 Alkalien verseifen im allgemeinen die Oxymethylengruppe leichter als die Methoxygruppe. So erhält man nach Ciamician

¹⁾ Bei der Verwendung des Hans Meyerschen Apparates hat auch das Erwärmen des Phosphors für Propylbestimmungen als unnötig herausgestellt

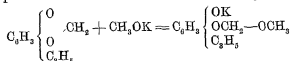
²⁾ Ciamician und Silber, B 21, 2132 (1888) 24, 2984 (1891) — B 25, 1470 (1892) — Semmler, B 24, 3819 (1891) — Vgl. Pomeranz, M S, 467 (1887)

³⁾ Fittig u. Reinson, Ann 150, 148 (1871) — Wegscheider, M 14, 382 (1893) — Königs und Wolff, B 20, 2191 (1896) — Delange, C 1, 144, 1276 (1907) — Pauli, B 40, 3096 (1907) — Delange, Bull (4) 8, 500 (1908)

⁴⁾ Wellcome und Baiger, D P 15987 (1907) — Baiger, Soc 93, 563 (1906) — Hoering und Baum, B 41, 1917 (1908)

und Silber¹⁾ durch 4—5stündiges Erhitzen von Apriolsäure mit der dreifachen Menge Kalilauge und der vierfachen Menge Alkohol auf 180° Dimethylapionol Piperonylsäure liefert Protocatechusaure

In einzelnen Fällen ist aber die Aufspaltung nur eine partielle. Das alkoholische Kali wirkt dabei wie Kaliummethylat, und man erhält beispielsweise aus Isosafrol nach der Gleichung



ein methoxylhaltiges Phenol

4 Die von Weber und Tollens aufgefundenen,²⁾ von Tollens und Clowes ausgearbeitete Phloroglucin Reaktion, welche als quantitative angeführt ist (siehe die folgende Seite), haben die Entdecker hauptsächlich für die Methylen-derivate der Zuckergruppe ausgearbeitet. Ob dieselbe — vielleicht in etwas modifizierter Form — auch in der aromatischen Reihe Anwendung finden kann, ist noch nicht erprobt. Sie versagt in dieser Ausführungsweise bei den Methylenathern aus Zuckersäure und Weinsäure (siehe S. 742).

5 In den von Descodé dargestellten³⁾ Methylenverbindungen der Form

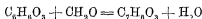


(Methylenestern) läßt sich die Anwesenheit der Methylengruppe leicht dadurch konstatieren, daß man einige Zentigramme der Substanz mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure und hierauf mit einem Tropfen Wasser versetzt, worauf lebhafte Entwicklung von Formaldehyd zu konstatieren ist.

2. Quantitative Bestimmung der Methylenoxydgruppe

A. Methode von Clowes und Tollens.⁴⁾

Die Methode ist auf der Beobachtung fundiert, daß der durch Mineralsäuren aus dem betreffenden Methylenather abgespaltene Formaldehyd mit gleichzeitig vorhandenem Phloroglucin nach der Gleichung



Formaldehyd Phloroglucin bildet, welches nach der Proportion



auf Methylen umgerechnet wird

¹⁾ B. 22, 2482 (1889) — 25, 1473 (1902)

²⁾ Ann. 299, 318 (1898)

³⁾ C. 1, 134, 718 (1902)

⁴⁾ B. 32, 2841 (1899) — Weber u. Tollens, Ann. 299, 316 (1898) — Lobry de Bruyn und Van Ekenstein, Rec. 20, 331 (1901), 21, 310 (1902)

a) Verfahren für Formaldehyd leicht abgebende Substanzen

Darstellung der Phloroglucinlösung 10 g dioresorcinfreies Phloroglucin werden mit 450 ccm Wasser und 450 ccm Salzsäure vom sp Gew 1.19 erwärmt und nach dem Erkalten von etwaigen Verunreinigungen abgesaugt.

Die zu untersuchende Substanz (0.1–0.2 g) wird in einem mit Kork und Steigrohr versehenen Kolbchen mit 5 ccm Wasser und 30 ccm Phloroglucinlösung 2 Stunden lang auf 70–80° erwärmt. Tritt nicht nach wenigen Minuten schon Trübung ein, so wird die Reaktion durch kurzes Kochen über freier Flamme eingeleitet, die dann jedenfalls auf dem Wasserbade vollendet wird. Nach 12stündigem Stehen wird das ausgeschiedene gelbe Phloroglucid in einem mit Asbest versehenen, bei 100° getrockneten und gewogenen, Gooch-tiegel abgesaugt, mit 60 ccm Wasser nachgewaschen, 4 Stunden bei 100° getrocknet und nach einer Stunde im verschlossenen Wageglaschen gewogen.

Division durch 4.6 gibt die Menge an Formaldehyd CH_2O ,

Division durch 9.85 das Methyl CH_3 .

Das Filtrat vom ausgeschiedenen Phloroglucid (ohne das Waschwasser) versetzt man mit etwas konzentrierter Schwefelsäure und erhitzt wieder. Wenn jetzt noch Phloroglucid ausfällt, ist die Salzsäuremischung für die Zerlegung des Methylenderivates nicht ausreichend stark gewesen. In derartigen Fällen wendet man das

b) Verfahren für resistenterer Methylenather

an

3 g Phloroglucin werden mit 100 g konzentrierter Schwefelsäure und 100–150 g Wasser erwärmt. Das nach einstündigem Stehen erhaltene Filtrat genügt für 10 Bestimmungen. Man verfährt wie oben angegeben, nur wird das Erhitzen auf 80° drei Stunden lang fortgesetzt. Eventuell muß noch vor dem Erhitzen ein weiterer Zusatz von Schwefelsäure (10 ccm) erfolgen.

Nach dem Wagen werden die Tiegel in einer Muffel ausgeglüht, wodurch das Phloroglucid verbrannt wird. Man läßt im Exsiccator erkalten und wägt im Wageglase.

Prüfung des Phloroglucins auf Diorescingehalt. Nach Heitz und Zeisel¹⁾ werden einige Milligramme der Probe mit ca. 1 ccm konzentrierter Schwefelsäure übergossen, 1–2 ccm Essigsäureanhydrid hinzugefügt und 5–10 Minuten im kochenden Wasserbade erwärmt. Reines Phloroglucin zeigt unter diesen Umständen gelbe bis gelbbraune Färbung der geringste Diorescingehalt hingegen gibt sich durch das Auftreten von Violettfärbung zu erkennen, die auf Zusatz von Alkali (oder sehr viel Wasser) verschwindet.

¹⁾ M 11, 422 (1890) — Zeisel, Z anal 40, 554 (1901)

Bei den Methylenderivaten der Zuckersäure und Weinsäure versagt diese Reaktion, die quantitative Methylenoxydbestimmung gelingt aber beim Einsatz des Phloroglucins durch Resorcin¹⁾ Man dampft den Methylenäther mit einem geringen Überschuß von in konzentrierter Salzsäure gelöstem Resorcin zu Trockne Das unlösliche Formalresorcin wird ausgewaschen, getrocknet und gewogen

B. Nachweis der labil gebundenen Methylengruppen nach E Votoček und V. Veselý²⁾

E Votoček³⁾ hatte gefunden, daß Carbazol mit Verbindungen, welche auch sonst leicht Formaldehyd abspalten, in diesem Sinne unter Entstehung eines weißen, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln außer Anilin fast unlöslichen Produktes reagiert Diese Reaktion haben die Verfasser zum qualitativen Nachweise solcher Methylenverbindungen, welche die Methylengruppe leicht als Formaldehyd abspalten, ausgenutzt Es stellte sich heraus, daß eine an zwei Sauerstoffatome gebundene Methylengruppe, wenn sie sich nicht in einem funfghedrigen aromatischen Ringe befindet, leicht abgespalten wird, so z B haben alle Methylenivate der Zuckersäuren labil gebundene Methylengruppen, im Gegensatz hierzu ist aber im Safrol, Piperonal u a die Methylengruppe fest gebunden Eine an Stickstoff gebundene Methylengruppe ist immer labil, eine an Kohlenstoff sitzende ist in allen Fällen fest gebunden Mit Hilfe dieser Reaktion kann man sich über die Konstitution solcher Verbindungen orientieren, bei denen es schwierig wäre, über die Bindung der Methylengruppe zu entscheiden

Das aus diesen Methylenverbindungen resultierende Kondensationsprodukt entspricht der Formel $\text{CH}_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N})_2$

Beispiel 1 g Dimethylengluconsäure wird in heißer 50proz Essigsäure gelöst, mit einer Lösung von 25 g Carbazol in 12 g Eisessig und einigen Tropfen rauchender Salzsäure versetzt und etwa 10 Minuten gekocht Das ausgeschiedene, in feinen farblosen Nadeln kristallisierte Kondensationsprodukt wird abgesaugt und aus Anilin umkristallisiert (Smp über 280°) Die Substanz färbt konzentrierte Schwefelsäure grünlichgelb

¹⁾ Lobry de Bruyn und Van Ekenstein, Rec 21, 314 (1902)

²⁾ B 40, 410 (1907)

³⁾ Ch Ztg 20, R 190 (1896)

Dritter Abschnitt

Brückensauerstoff

$$\begin{array}{c} \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \end{array}$$

Substanzen, welche zwei organische Reste, die durch Sauerstoff verbunden sind, enthalten (Äther, Alkylenoxyde usw.), können als Anhydride von Glykolen oder von zwei Molekülen einwertiger Alkohole betrachtet werden.

Dementsprechend gehen sie mehr oder weniger leicht durch Aufspaltung in die ihnen zugrunde liegenden hydroxylhaltigen Substanzen über und zeigen in ihren Additionsreaktionen nur Verkettungen, die durch Sauerstoff (und ev. Stickstoffbindung), nicht aber durch Kohlenstoffbindungen erfolgen ¹⁾

1 Aufspaltung der acyclischen Äther

a) Durch Jodwasserstoffsäure werden die Äther mit acyclischen Radikalen zum Teile schon bei 0° in ein Molekül Alkohol und ein Molekül Jodid gespalten (Silva²⁾, Lippert³⁾). Wird ein gemischter Äther durch einen Halogenwasserstoff zu Alkohol und Alkylhaloid gespalten, so vereinigt sich das Halogen mit dem kleineren von beiden Radikalen ⁴⁾

Bei den zwei- und dreiwertigen Äthern findet die Spaltung in dem Sinne statt, daß das Halogen sich stets mit den einwertigen Radikalen verbindet.

Die Zersetzung der Äther ist dann eine leichte und quantitative, wenn die Anzahl der Kohlenstoffatome in den Radikalen gering ist, in dem Maße aber, wie jene zunimmt, wird auch die Zersetzung schwerer und unvollkommener. Auch bei den zweiwertigen Äthern kann deutlich die mit dem Anwachsen der Radikale zunehmende Unvollkommenheit der Zersetzung wahrgenommen werden.

Die diebasischen Orthoameisensäureester werden leichter zersetzt als die Glykolyäther. Die diebasische Triäthylglycerinäther dagegen wird durch den Jodwasserstoff nur schwer zerlegt.

Wirkt Jodwasserstoff auf einen gemischten Äther ein, dessen Radikale einander isomer sind, so verbindet sich das Halogen mit demjenigen Radikal, welches sich von dem normalen Kohlenwasserstoffe ableiten läßt. Lassen sich beide Radikale von demselben Kohlenwasserstoffe ableiten, so geht, soweit die bisherigen Beobachtungen reichen, das Halogen an dasjenige, welches die primäre Struktur besitzt.

¹⁾ Roitiner, M 15, 605 (1894)

²⁾ Ann chim phys (5), 7, 429 (1878)

³⁾ Ann 276, 148 (1892)

⁴⁾ Hoffmeister, B 3, 747 (1870) — Ann 159, 201 (1871)

Der Propylisopropylather macht jedoch eine Ausnahme, indem das Halogen nicht an das primäre Radikal Propyl, sondern an das sekundäre Isopropyl tritt

Fettaromatische Oxyde und die Phenolather, die bei 127° von siedender Jodwasserstoffsäure gespalten werden. Der rein aromatische Phenylather $C_6H_5-O-C_6H_5$ dagegen wird auch bei 250° nicht angegriffen

b) Aufspaltung durch Schwefelsäure. Durch konzentrierte Schwefelsäure werden die acyclischen Ather in Atherschwefelsäuren verwandelt. Von sehr verdünnter (1—2proz.) Schwefelsäure werden gesättigte Ather mit primären Radikalen bei 150° nicht angegriffen, die sekundären, tertiären und ungesättigten Ather aber in Alkohole gespalten (Eltekow)¹⁾ Bei höherer Temperatur (180°) werden indessen alle aliphatischen Ather gespalten²⁾ Aus fettaromatischen und aromatischen Athern entstehen mit konzentrierter Schwefelsäure Sulfosäuren, verdünnte Säure wirkt nicht ein

c) Aufspaltung durch Aluminiumchlorid³⁾ Bei einer zwischen 100 und 200° gelegenen Reaktionstemperatur werden die meisten fettaromatischen Ather gespalten

Die Ather der aromatischen Orthooxyketone



werden dabei leichter zerlegt als die analogen m- und p-Verbindungen

d) Aufspaltung durch Alkali siehe S. 483

2. Aufspaltung der cyclischen Ather (Alkylenoxyde usw.)⁴⁾

Die größere oder geringere Stabilität des Ringes der cyclischen Ather ist in erster Linie von der Spannung abhängig. Dementsprechend werden die Derivate des Äthylenoxyds



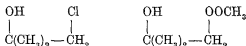
¹⁾ B 10, 1902 (1877)

²⁾ Erlenmeyer und Tscheppe Z. f. Ch. 1808, 343

³⁾ Graebe und Ullmann B 29, 824 (1896) — Behn, Dias, Rostock 1897, S. 16 — Ullmann und Goldberg, B 35, 2811 (1902) — Kauffmann, Ann 344, 46 (1905) — B 40, 3516, Ann (1907) — Auwers und Rietz, B 40, 3514 (1907)

⁴⁾ Siehe auch Klages und Keßler, B 35, 1969 (1905), 39, 1753 (1906) — Tiffeneau und Fournau, C r 140, 1458 (1905), 141, 662 (1906) — Paal und Weidenkaff, B 39, 2062 (1906) — Stormer und Riebel, B 39, 2290 (1906)

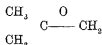
außerordentlich leicht, schon durch Erhitzen mit Wasser aufgespalten. Ebenso werden Säuren direkt addiert¹⁾, und es entstehen Ester der Glykole, z. B.



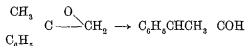
Dabei geht im wesentlichen die Hydroxylgruppe an den weniger hydrogenisierten Kohlenstoff

Daneben bilden die Alkylenoxyde durch Polymerisation Polyglykole und deren Ester. Verdünnte Schwefelsäure führt schon in der Kälte, oft unter Wärmeabgabe, sogar mit explosionsartiger Heftigkeit Glykolbildung herbei.

Besonders leicht verbinden sich diejenigen Alkylenoxyde schon in der Kälte mit Wasser, welche ein tertiär gebundenes Kohlenstoffatom enthalten, z. B. Isobutylenoxyd²⁾



Fuchsin-schweflige Säure, sowie Bisulfitlösung führen bei aromatischen Oxyden zu den Reaktionen des durch Umlagerung entstehenden Aldehyds



Die Derivate des normalen Propylenoxyds



sind viel beständiger gegen Wasser und Säuren³⁾. So ist das β -Epichlorhydrin im Gegensatz zum α -Epichlorhydrin gegen angesäuertes kochendes Wasser beständig⁴⁾.

¹⁾ Ann 116, 249 (1861) — Maikownikow, Russ 8, 23 (1875) — C r 81, 729 (1875) — Kablukow, B 21, R 179 (1888) — Krassusky, Bull (3), 24, 809 (1900) — Michael, J pr (2), 64, 105 (1901) — B 89, 2569, 2785 (1900) — Hoering, B 88, 3477 (1905) — Michael und Leighton, B 89, 2789 (1906) — Henry, C r 142, 493 (1906) — B 89, 3678 (1906) — Krassusky, J pr (2) 75, 239 (1907)

²⁾ Elitchow, Russ 14, 368 (1882) — Weidenkaff, Diss, Erlangen 1907, S 10

³⁾ Franke, M 17, 89 (1896) — Pogorzelsky, Z Russ 80, 977 (1898)

⁴⁾ Bigot, Ann chim phys (6), 22, 468 (1891)

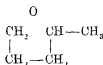
Noch resistenter sind Tetramethylenoxyd¹⁾



welches sich bei 150° noch nicht mit Wasser verbindet und sogar aus seinem Glykol durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure zurückgebildet wird,²⁾ Tetramethyloxeton³⁾ und Pentamethylenoxyd⁴⁾



sowie γ-Pentylenoxyd⁵⁾



welche bei 200° gegen Wasser beständig sind

Durch Brom- und Jodwasserstoff werden in diesen 4—6gliedrigen Ringen durch Substitution an Stelle des Sauerstoffs zwei Halogenatome eingeführt^{6) 6)} Dagegen addiert das Cyclopentenoxyd⁷⁾



welches die Kombination eines Dreier- und eines Sechseringes enthält, mit größter Leichtigkeit Salzsäure und Wasser

Ähnlich wie das Cyclopentenoxyd verhalten sich die partiell hydrierten Alkylenoxyde, wie das Dihydromethylfuran⁸⁾

¹⁾ Demjanow, Russ. **24**, 349 (1892)

²⁾ Koßler, Diss., Heidelberg 1906, S. 10 — Kluges und Keßler, B. **39**, 1754 (1906) — Henry C. r. **144**, 1404 (1907)

³⁾ Strom, J. pr. (2) **48**, 216 (1893)

⁴⁾ Demjanow, Russ. **22**, 389 (1890)

⁵⁾ Lipp, B. **22**, 2571 (1889)

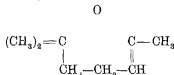
⁶⁾ Wassiliew, Russ. **30**, 977 (1898)

⁷⁾ Meiser, B. **32**, 2052 (1899)

⁸⁾ Lipp, B. **22**, 1196 (1889)



welches sich schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Wasser verbindet, und das Trimethyldehydrohexon¹⁾



das sich mit verdünnter Salzsäure zu 2 Chlor-2-Methylheptanon-6 verbindet

Eben so leicht werden auch die substituierten Furane, wie das Dimethylfuran,²⁾ das Sylvan,⁴⁾ die Furacrylsäure⁴⁾ und deren Derivate,⁵⁾ z. B. das Furalaceton,⁶⁾ durch wässrige oder besser durch alkoholische Salzsäure gespalten

Übrigens kann durch methylalkoholische Salzsäure auch das Furan selbst zum Tetramethylacetal des Succinaldehyds gespalten werden⁷⁾ (Harries)

Das Diphenylenoxyd dagegen wird selbst von Jodwasserstoffsäure bei 250° nicht angegriffen⁸⁾ Ebenso wenig gelingt es, das Cumaron durch Säuren zu spalten

Während so die verschiedenen Gruppen cyclischer Aether durch saure Agenzien mehr oder weniger leicht in die entsprechenden Glykole gespalten werden — die dann ihrerseits sich in Ketonalkohole, Aldehydalkohole oder Dialdehyde umlagern können —, zeigen dieselben gegen Alkalien zum Teil ein durchaus verschiedenes Verhalten, indem gerade die durch Säuren angreifbaren Substanzen gegen Alkalien resistent sind (aliphatische oder halbaliphatische Verbindungen), während die mehr negativen Charakter besitzenden Substanzen durch Kalil Ringsprengung erleiden

So wird nach Stoermer und Gralert das 1-Chlorcumaron,⁹⁾ nach Stoermer und Kahlert das Cumaron selbst,¹⁰⁾ durch alkoholisches Kali nach dem Schema

¹⁾ Verley Bull. (3), 17, 188 (1897)

²⁾ Paal und Dietrich, B 20, 1085 (1887) — E. Fischer und Laycock, B 22, 101 (1880) — Laycock, Ann 258, 230 (1890)

³⁾ Harries, B 31, 39 (1898)

⁴⁾ Marckwald B 20 2811 (1887), 21, 1308 (1888)

⁵⁾ Kehrer und Hofacker, Ann 294, 165 (1897) — Kehrer, B 34 1263 (1901)

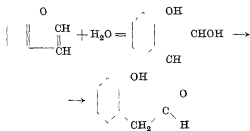
⁶⁾ Kehrer und Igler, B 32, 1176 (1899)

⁷⁾ Ch Ztg 24, 857 (1900) — Vgl B 31, 46 (1898)

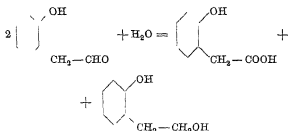
⁸⁾ Hoffmeister, Ann 159, 212 (1871)

⁹⁾ Ann 313, 79 (1900)

¹⁰⁾ B 34, 1806 (1901) — Stoermer und Kippe, B 36, 3992 (1903) —



gespalten. Der durch Umlagerung entstehende Aldehyd erleidet die Reaktion von Cannizzaro



Das Tetrahydrobiphenylenoxyd wird durch schmelzendes Kali in o-Oxybiphenyl verwandelt,¹⁾ das Biphenylenoxyd selbst nach Kramer und Weißgerber, allerdings nicht leicht, zu o-o-Biphenol aufgespalten²⁾

Man vermischt das Biphenylenoxyd zu diesem Zwecke mit der 5fachen Menge Phenanthren und erhitzt mit der 2¹/₂fachen Menge Atzkali auf 280—300°

3 Additionsreaktionen der Alkylenoxyde

Dieselben sind teils durch die Fähigkeit des Bruckensauerstoffs, vierwertig aufzutreten, bedingt diese Reaktionen bieten vom analytischen Standpunkte geringes Interesse, teils beruhen sie auf der Fähigkeit gewisser Äther, leicht aufgespalten zu werden diese Reaktionen sind daher größtenteils Reaktionen der entstehenden alkoholischen Hydroxyle, zum Teil ahnelt auch die Erscheinungen den Aldehydreaktionen. So vermögen die Alkylenoxyde sich mit Bisulfit (siehe S 745) zu verbinden, Ammoniak, Blausäure und Phenylhydrazin anzulagern usw. Auch sind sie zum Teil (durch Kahlauge) leicht polymerisierbar und reduzieren die Tollenssche Silberlösung, geben Acetale usw.

¹⁾ Honigschmid M 22, 561 (1901)

²⁾ B 84 1662 (1901)

Ammoniak wird zu asymmetrischen α -Oxyden in der Regel so addiert, daß sich die Hydroxylgruppe vornehmlich an dem am wenigsten hydrogensierten Kohlenstoffatom bildet ¹⁾ —

Ausbleiben der Blausäurereaktion Balbiano, B 30, 1907 (1897)

4 Zur Unterscheidung dieser Oxyde von den Aldehyden

dienen folgende Reaktionen

a) Verhalten gegen Nitroparaffine Mit Aldehyden reagieren die Nitroparaffine unter Bildung von Alkoholen mit der Kohlenstoffkette $\text{NO}_2 - \text{C} - \text{C} - \text{OH}$ (Henry²⁾) Athylenoxyde reagieren da-

gegen nicht mit Nitroparaffinen ³⁾

b) Gegen Hydioxylamin sind sie ebenfalls indifferent⁴⁾ ⁵⁾, und auch Phenylhydrazin wird nur addiert,⁶⁾ aber es tritt keine Kondensation unter Wasserabspaltung ein

c) Zinkäthyl⁶⁾ reagiert mit den Alkylenoxyden durchaus nicht ⁷⁾ Man wird etwa ähnlich wie Lowy und Winterstein verfahren,⁸⁾ welche einen negativen Versuch folgendermaßen beschreiben

2 g der Substanz wurden in eine Rohre gebracht und hierauf in einem Strome trockenen Kohlendioxys rasch 3 g Zinkäthyl hinzugefügt Das Rohr wurde luftdicht an einen mit Kohlendioxyd gefüllten Rückflußkühler angeschlossen, der seinerseits durch ein gebogenes Glasrohr, das in Quecksilber tauchte, gegen die äußere Luft abgesperrt war Die Substanzen zeigten bei ihrer Vereinigung und überhaupt bei längerem Stehen in Zimmertemperatur weder eine Erwärmung, noch sonst irgendeine Veränderung Es wurde hierauf im Wasserbade durch 2 Stunden und, da auch jetzt keine Reaktion eintrat, im Ölbad durch weitere 2 Stunden auf 180° erhitzt, ohne daß eine sichtbare Veränderung bemerkbar wurde Um sich von dem Ausbleiben einer Reaktion zu überzeugen, entfernte man den Quecksilberverschluß und befestigte am oberen Ende des Kühlers einen doppelt gebogenen Kautschukstoppel mit einem Tropftrichter einerseits und einem gebogenen Glasrohre andererseits Das Glas-

¹⁾ Krassusky, Ch Ztg 31, 704 (1907) — C r 146, 236 (1908)

²⁾ Bull Ac roy Belg (3), 29, 834 (1895), 33, 117 (1897)

³⁾ Henry, Bull Ac roy Belg (3), 33, 412 (1897)

⁴⁾ Demjanow, Z russ 22, 380 (1890)

⁵⁾ Roithner, M 15, 665 (1894) — Japp und Michie, Soc 83, 283 (1903) — Japp und Maitland, Soc 85, 1490 (1904) — p-Bromphenylhydrazin Balbiano, B 30, 1907 (1897)

⁶⁾ Dagegen reagiert Äthylmagnesiumbromid Gignaud, C r 136, 1260 (1903) — Henry, C r 145, 154 (1907) — Schottinüller, Diss Berlin 1908, S 23

⁷⁾ Kaschirsky und Pawlinoff, B 17, 1968 (1884) — Fischer und Winter, M 21, 311 (1900) — Granichstaden und Werner, M 22, 315 (1901)

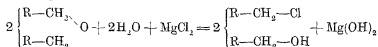
⁸⁾ M 22, 406 (1901) — D R P 174279 (1904)

man füllte zu einem mit Wasser gefüllten, volumetrisch eingeteilten Glasballon, der mit der Öffnung nach abwärts unter Wasser tauchte. Hierauf wurde aus dem Tropftrichter langsam Wasser zufließen gelassen. Es fand unter starker Erwärmung und Zinkhydroxydabscheidung eine heftige Entwicklung von Äther statt, welches, im Volumeter unter Wasser aufgefangen, ein Volumen von 2150 ccm erfüllte, was unter Berücksichtigung des Barometerstandes, sowie der Temperatur und Tension des Wasserdampfes fast quantitativ dem verwendeten Zinkäther entspricht, welches somit nicht in Reaktion getreten war. Der Inhalt des Rohres wird nun in Salzsäure gelöst, mit Äther ausgeschüttelt, der Extrakt getrocknet und nach Abdunsten des Äthers destilliert. Bei 140° wurde das Ausgangsprodukt quantitativ zuruckgehalten.

5 Verhalten gegen Magnesiumchlorid¹⁾

Die Alkylenoxyde kann man als Pseudobasen betrachten. An sich neutral, gehen sie bei Gegenwart von Säuren unter Änderung ihrer Konstitution in die ebenfalls neutralen Glykolyäther über. Die „basischen“ Eigenschaften treten namentlich auch bei der Einwirkung auf Salzlosungen hervor.

Mischt man die Alkylenoxyde mit konzentrierter Magnesiumchloridlösung, so scheidet sich, langsam in der Kälte, rasch beim Erhitzen, Magnesia aus:



Wird ein Äthylenoxyd im Wasserbade mit einer Eisenchloridlösung erwärmt, so scheidet sich Eisenoxydhydrat aus. Unter denselben Umständen fällt Tonerde aus Alaunlösung und basischschwefelsaures Kupfer aus einer Kupfervitriollösung.

¹⁾ Wurtz, C. 1, 50, 1193 (1860) — Ann. 116, 249 (1860) — Eitelkow, Russ. 14, 394 (1882) — Priibitsek, B. 18, 1352 (1885) — Bigot, Ann. Chim. Phys. (6) 22, 447 (1891) — Meiser, B. 32, 2053 (1899).

Fünftes Kapitel

Primäre, sekundäre und tertiäre Amingruppen.
— Ammoniumbasen. — Nitrilgruppe — Isonitril-
gruppe. — An den Stickstoff gebundenes Alkyl.
— Betaingruppe. — Säureamide. — Säureimide.

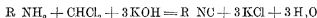
Erster Abschnitt

Primäre Amingruppe C—NH₂.

A Qualitative Reaktionen

1 Isonitril-(Carbylamin-)Reaktion ¹⁾

Einige Zentigramme der Base werden in Alkohol gelöst, die Lösung in einer Eprouvette mit alkoholischer Kal- oder Natrium-
lösung vermischt und alsdann nach Zusatz weniger Tropfen Chloro-
form gelinde erwärmt. Bald entwickeln sich unter lebhaftem Auf-
wallen der Flüssigkeit die betäubenden Dämpfe des Isonitrils, die
man gleichzeitig in der Nase und auf der Zunge spürt.



Die Reaktion wird nur von primären Aminen geliefert und scheint
ganz allgemeine Geltung zu besitzen ²⁾. Aromatische Säureamide
zeigen übrigens, wenn auch viel schwächer, dieselbe Reaktion, ³⁾ ja
selbst nach Stas gereinigter Salmiak ⁴⁾.

¹⁾ A. W. Hofmann, B 3, 767 (1870)

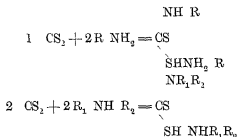
²⁾ Vgl. indessen Freund, M 17, 397 (1896). — Auch gewisse Ammono-
phenole scheinen die Reaktion nicht zu zeigen (Hans Meyer)

³⁾ O. Fischer und Schmidt, B 27, 2789 (1894). — Pinnow und
Müller, B 28, 158 (1895)

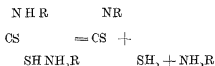
⁴⁾ Bonz, Z. phys. 2, 878 (1898)

2. Senfolreaktion ¹⁾

Schwefelkohlenstoff²⁾ reagiert mit primären und sekundären Aminen der Fettreihe und hydrocyclischen Aminen³⁾ unter Bildung von Aminsalzen der Alkylsulfocarbaminsäuren



Nur die Derivate der primären Basen werden bei der Einwirkung entschwefelnder Agenzien unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff in Senfole verwandelt



Zur Ausführung der Reaktion lost man einige Zentigramme des Amins in Alkohol, versetzt die Lösung mit etwa der gleichen Menge Schwefelkohlenstoff und verdampft einen Teil des Alkohols. Die Bildung der Thioharnstoffe wird nach Huguershoff⁴⁾ durch Zusatz von Schwefel befördert. Alsdann erhitzt man die zurückbleibende Flüssigkeit, welche die sulfocarbaminsäure Base enthält, mit einer wässrigen Lösung von Quecksilberchlorid. Falls eine primäre Base vorliegt, entsteht augenblicklich der heftige Senfolgeruch.

Man hute sich davor, einen Überschuß der Sublimatlösung anzuwenden⁵⁾. In diesem Falle wird das Senfol selbst entschwefelt, es entsteht ein Cyansaureather, welcher alsbald mit dem Wasser zu geruchlosem Monoalkylharnstoff und Kohlendioxyd zerfällt, oder es wird das primäre Amin regeneriert.

¹⁾ Hofmann, B 1, 171 (1868), 3, 707 (1870), 8, 107 (1875) — Aromatische Amine reagieren dagegen mit Schwefelkohlenstoff — erst in der Hitze — unter Bildung von Dialkylsulfocarbinstoffen — Schwefelkohlenstoff und Amine s. a. m. Körner, B 41, 1901 (1908)

²⁾ Sulfocarbinstoffbildung bei aromatischen Aminen Braun und Beschke, B 39, 4369 (1903) — Kauttmann und Franck, B 40, 4007 (1907) — Stollé, B 41, 1099 (1908)

³⁾ Skita und Levi, Ch Ztg 32, 572 (1908)

⁴⁾ Huguershoff, B 32, 2245 (1890)

⁵⁾ Siehe übrigens Ponzio, Gazz 26, I, 323 (1890)

Weith¹⁾ empfiehlt aus diesem Grunde als entschwefelndes Reagens Eisenchlorid anzuwenden, man kann auch Silbernitrat nehmen ²⁾

3. Einwirkung von Thionylchlorid ³⁾

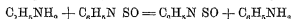
Die primären Amine der aliphatischen und aromatischen Reihe sind dadurch charakterisiert, daß sich in ihnen die beiden an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome leicht durch Thionyl ersetzen lassen. Die Thionylamine haben demnach eine ähnliche Bedeutung für die primären Amine, wie die Nitrosoverbindungen für die sekundären.

Bei der Untersuchung der Einwirkung des Thionylchlorids auf die Amine der verschiedenen Klassen von Kohlenwasserstoffen und auf in dem Kohlenwasserstoffradikale verschieden substituierte Amine ergaben sich folgende allgemeine Resultate:

a) Die primären Amine der aliphatischen Reihe setzen sich in ätheischer Lösung mit Thionylchlorid glatt nach der Gleichung um:

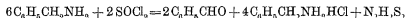


Auf die salzsauren Salze dieser Amine wirkt Thionylchlorid nicht ein. Die aliphatischen Thionylamine entstehen ferner leicht durch Wechselwirkung eines aliphatischen Amins mit Thionylanilin, z. B.



Diese Thionylamine bilden unzersetzt siedende, an der Luft rauchende, eintrocknend riechende Flüssigkeiten, welche schon von Wasser zu Amin und Schwefeldioxyd zersetzt werden.

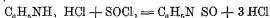
b) Benzylamin $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$ bildet mit Thionylchlorid nicht ein Thionylamin, sondern Benzaldehyd und salzsaures Benzylamin neben einer noch nicht erforschten schwefelhaltigen Verbindung, am einfachsten konnte die Reaktion hierbei nach folgender Gleichung verlaufen:



Die so gebildete Verbindung $\text{N}_2\text{H}_4\text{S}_2$ (Nitril der Thioschwefelsäure) wird aber ohne Zweifel sofort weiter verändert.

Eine entsprechende, noch glattere Umsetzung erfolgt mit Thionylanilin.

c) Die Amine der aromatischen Reihe setzen sich sowohl als solche, wie auch als salzsaure Salze mit Thionylchlorid äußerst leicht um, ⁴⁾ z. B.



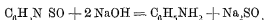
¹⁾ B. 8, 461 (1875).

²⁾ Hofmann, B. 1, 170 (1868).

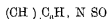
³⁾ Michaelis, A., 274, 179 (1893).

⁴⁾ Man prüft, ob die Thionylaminreaktion eingetreten ist, indem man mit Lauge erhitzt, worauf der Geruch der Base eintritt, während nach dem Übersättigen mit verdünnter Schwefelsäure der Geruch nach Schwefeldioxyd sich bemerkbar macht.

Diese Umsetzung erfolgt, wenn das salzsaure Salz mit Benzol ubergossen und dann mit der berechneten Menge Thionylchlorid im Wasserbade erhitzt wird. Ohne Zusatz von Benzol entstehen dagegen blaue, schwerlösliche Farbstoffe. Die einfachen aromatischen Thionylamine sind gelbgefärbte Flüssigkeiten, die sich entweder unter gewöhnlichem oder (bei den höheren Gliedern) unter vermindertem Drucke unzersezt destillieren lassen. Sie werden sämtlich durch Alkali leicht und unter Erwarmung in primäres Amin und schwefligsaures Salz ubergeföhrt, z. B.



Gegen Wasser sind sie um so bestandiger, je mehr Methylgruppen der aromatische Rest enthält. Das Thionylanilin wird z. B. von Wasser beim Schütteln oder Erhitzen leicht zersezt, das Thionylamin



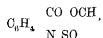
ist dagegen fast unzersezt mit Wasserdämpfen flüchtig.

Auch das α - und β -Naphthylamin bilden mit Thionylchlorid leicht Thionylamine, das α -Thionylnaphthylamin ist gegen Wasser viel bestandiger als die β -Verbindung.

d) Substituiert man in den aromatischen Aminen Wasserstoff durch die elektronegativen Radikale Chlor, Brom, Jod, Fluor oder die Nitrogruppe, so entstehen ebenso leicht wie mit den einfachen Aminen Thionylamine, die zum Teile fest sind und schon krystallisieren. Substituiert man jedoch Wasserstoff durch Hydroxyl oder Carboxyl, so bilden die entstehenden Aminophenole, bzw. Ammobenzoesäuren keine Thionylverbindungen. Sobald man jedoch den Wasserstoff des Hydroxyls oder Carboxyls durch ein Alkyl ersetzt, wirkt das Thionylchlorid aufs leichteste normal ein. Es läßt sich also ein Thionylamidsäure



und ein Thionylaminobenzoesäuremethylester



leicht erhalten.

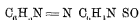
e) m- und p-Phenylendiamin bilden schon beim Erhitzen ihrer salzsauren Salze mit Thionylchlorid Thionylamine von der Formel



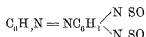
Dieselben sind fest und werden schon durch Wasser in Phenylendiamin und Schwefeldioxyd zersetzt. o-Phenylendiamin bildet mit Thionylchlorid sowohl wie mit Thionylanilin das Piazthiol



f) Benzidin, Tolidin, Ammostilben bilden leicht Thionylamine. Dasselbe ist der Fall mit dem Ammoazobenzol und dem Diaminoazobenzol (Chrysoidin), indem die ziemlich bestandigen Verbindungen



bzw



entstehen

Durch die Feuchtigkeit der Luft oder durch Zusatz von wenig Wasser werden die Thionylamine in Verbindungen der Amine mit Schwefeldioxyd übergeführt. Im allgemeinen existieren je zwei solcher Verbindungen, von denen die eine aus 1 Mol Amin und 1 Mol Schwefeldioxyd, die andere aus 2 Mol Amin und 1 Mol Schwefeldioxyd besteht. Bei den aromatischen Aminen ist die erstere Verbindung unbestandig und geht unter Abgabe von Schwefeldioxyd leicht in die zweite über. Bei den aliphatischen Aminen kann man namentlich bei den Anfangsgliedern nur die erstere Art leicht erhalten, die höheren Glieder bilden beide Verbindungsarten.

Setzt man zu der alkoholischen Lösung des Thionylamins (bei den aromatischen Gliedern unter Zusatz des Amins) Benzaldehyd oder einen anderen aromatischen Aldehyd, so scheiden sich unter Wasseraufnahme sofort feste, meist schon krystallisierende Verbindungen aus, die durch Veremigung der Sulfide mit den Aldehyden entstehen ¹⁾

4 Lauthsche Reaktion ²⁾

Mit verdünnter Essigsäure und Bleisuperoxyd geben die aromatischen Amine (auch die sekundären und tertiären) charakteristische Farbenreaktionen, die manchmal verschieden sind, wenn man statt Wasser Alkohol als Lösungsmittel anwendet.

5 Acylierung der Aminbasen

Zur Charakterisierung und Bestimmung der primären und sekundären Amine können dieselben Acylierungsmethoden verwendet werden

¹⁾ Vgl. Schiff, Ann. **140**, 130 (1866), **210**, 128 (1880).

²⁾ C r **111**, 975 (1890).

wie für die Hydroxylderivate (S 497 ff). Die Besonderheiten der Amingruppe, namentlich ihre größere Reaktionsfähigkeit lassen indes hier noch einige weitere Methoden der Acylierung zu

a) Acetylierungsmethoden

Acetylierung mittels Acetylchlorid¹⁾ wird nicht sehr häufig vorgenommen

Eine interessante Verwendungsart desselben, bei welcher außerdem konzentrierte Schwefelsäure benutzt wird, beschreibt ein Patent²⁾

Zu der Lösung von 10 Gewichtsteilen Phenylglycinnorthocarbonsäure in 30 Gewichtsteilen Schwefelsäuremonohydrat werden allmählich 20 Volumteile Acetylchlorid hinzugefügt, und 2—3 Stunden lang auf 50° erwärmt. Dann wird die Acetylverbindung durch Aufgießen auf Eis abgeschieden.

Mit Essigsäureanhydrid kann man Basen auch in wässriger Lösung acetylieren³⁾. Die zu acetylierende Base wird in der entsprechenden Menge verdünnter Essigsäure gelöst oder suspendiert oder der Lösung ihres Chlorhydrates Natriumacetat oder Normal-Kalilauge⁴⁾ zugesetzt und unter Schütteln Essigsäureanhydrid zugefügt.

Kühlen ist dabei⁵⁾ im allgemeinen nicht nur nicht nötig, sondern oftmals sogar Erwärmen auf 50—60° vorteilhaft.

In manchen Fällen (z. B. Anilin) lassen sich auf diese Art sogar die Chlorhydrate der Basen — unter Freiwerden von Salzsäure, acetylieren.

Acetylierung von Salzen und Doppelsalzen. Dieselbe wird ganz ebenso ausgeführt wie die Acetylierung der freien Basen. Beispiele hierfür: Nietzki, B 16, 468 (1883) — Wolff, B 27, 972 (1894) — Cohn, B 33, 1567 (1900) — D. R. P. 71159 (1893).

J. Pollak⁶⁾ erhitzt zu diesem Behufe das fein zermahlene Chlorhydrat mit der 10—15fachen Menge Anhydrid 5—6 Stunden lang am Rückflußkühler, bis der Geruch nach Acetylchlorid verschwunden ist.

Bei asymmetrischen Triaminen der Benzolreihe wird von zwei benachbarten Amingruppen nur eine acetyliert. Vgl. Pinnow, d. pr. (2) 62, 517 (1900), B 33, 417 (1900).

¹⁾ Siehe S. 499 — Über Diacetylieren mit Acetylchlorid siehe S. 758.

²⁾ D. R. P. 147033 (1904).

³⁾ Hinsberg, B 19, 1253 (1886) — Pinnow und Wegner, B 30, 3110 (1892) — Pinnow, B 33, 417 (1900) — Lumière, Bull. (3), 33, 783 (1905) — Grandmougin, B 30, 3930 (1906).

⁴⁾ Pschorr und Massacci, B 37, 2787 (1904).

⁵⁾ D. R. P. 129000 (1902).

⁶⁾ M 14, 407 (1893).

Aminosulfosäuren lassen sich nur in alkalischer Lösung, bzw. als Salze acetylieren ¹⁾

Über die Notwendigkeit, reines Essigsäureanhydrid für empfindliche Substanzen zu verwenden siehe S 503 — Speziell salzsaurefreies Anhydrid ist für die Acetylierung von Aminobenzaldehyd erforderlich ¹⁾

Essigsäureanhydrid und Alkohol wirken, wie Nietzki¹⁾ gefunden hat, unerwarteterweise in der Kälte nicht aufeinander, beim Vermischen beider Körper findet sogar eine Temperaturniedrigung statt. Setzt man zu dieser Mischung einen Aminokörper hinzu, so acetyliert sich dieser ganz glatt und fast momentan unter Temperaturerhöhung. Die Acetylierungsmethode in alkoholischer Lösung gestattet, Aminoderivate, welche mit Essigsäureanhydrid, wegen ihrer geringen Löslichkeit, sich schlecht acetylieren lassen, wie z. B. Aminoazobenzol, p-Nitroanilin usw., glatt und bequem zu acetylieren.

Auch das Acetylieren in Pyridinlösung ist hier sehr am Platze ²⁾

Man kann auf diese Art auch empfindliche Amine, ohne sie isolieren zu müssen, in Form ihrer Salze und Doppelsalze acetylieren (Heller und Notzel)³⁾

Benzoylchlorid in Pyridinlösung kann indessen auch Verdrängungsreaktionen verursachen und mit Ester-, Ather-, Malonsäuremethylen-Gruppe usw. reagieren (Freundler)⁴⁾

Über Verwendung von Essigsäureanhydrid und konzentrierter Schwefelsäure oder Salzsäuregas siehe D. R. P. 147 633 (1904) —

Über die katalytische Beschleunigung der Acetylierung von Basen durch Säuren (Schwefelsäure, Salzsäure, Überchlorsäure, Trichloressigsäure) siehe Alice E. Smith und Orton, Proc. 24, 148 (1908), Soc. 93, 1225 (1908)

Mischungen von Anhydrid mit mehr oder weniger verdünnter Essigsäure⁵⁾ oder Eisessig allein⁶⁾ werden vielfach benutzt

Mit selbst stark verdünnter (30—50 Proz.) Essigsäure⁶⁾ gelingt die Acetylierung der primären aromatischen Amine beim Erhitzen unter Druck auf 150—160°

¹⁾ D. R. P. 92 796 (1897) — Nietzki und Benkiser, B. 17, 707 (1884) — D. R. P. 129 000 (1901) — Junghahn, B. 33, 1366 (1900) — Gnehm, J. pr. (2), 63, 407 (1901) — Schroeter und Rosing, B. 39, 1559 (1906)

²⁾ Friedländer und Gohring, B. 17, 457 (1884)

³⁾ Ch. Ztg. 27, 361 (1903) — Lumière und Barbier, Bull. (3), 35, 625 (1906)

⁴⁾ Walther, J. pr. (2), 59, 272 (1899) — Doht, M. 25, 958 (1904) — Freundler, C. r. 137, 712 (1904) — Bull. (3), 31, 621 (1904)

⁵⁾ J. pr. (2), 76, 59 (1907)

⁶⁾ Ch. Ztg. 28, 345 (1904)

⁷⁾ Pinnow, B. 33, 417 (1900) — Rupe und Braun, B. 34, 3523 (1901) — Lumière und Barbier, Bull. (3), 33, 783 (1905)

⁸⁾ Hofmann, D. R. P. 92 796 (1897)

⁹⁾ D. R. P. 98 070 (1898), 116 922 (1901) — Anilin läßt sich schon durch 15 Proz. Essigsäure acetylieren Tobias, Phenylhydrazin durch 7 Proz. Essigsäure Milrath, Z. physiol. 56, 132 (1908) — Siehe S. 522

Chloracetylchlorid und Bromacetylchlorid finden eben falls gelegentlich Verwendung ¹⁾

Acetylierung mittels Thioessigsäure ²⁾

Nach Pawlewsky eignet sich die Thioessigsäure ganz besonders zur Acetylierung aromatischer primärer und sekundärer Amine und Aminsäuren, welche meist momentan und bei gewöhnlicher Temperatur nach der Gleichung



glatt vorstatten geht und direkt nahezu analysenreine Produkte liefert

Nach Eibner ³⁾ addieren gewisse sekundäre (und tertiäre) Aminverbindungen Thioessigsäure unter Bildung von substituierten Amino-mercaptanen

Darstellung der Thioessigsäure ⁴⁾

1 Gewichtsteil gepulvertes Phosphorpentasulfid wird mit $\frac{1}{2}$ Gewichtsteil nicht zu kleiner Glasscherben gemischt und mit 1 Teil Essig in einem Glasgefäße, das mit Thermometer und absteigendem Kühle versehen ist, auf dem Drahtnetze vorsichtig angewärmt. Wenn die Temperatur der Dämpfe auf etwa 103° gestiegen ist, bricht man die Operation ab. Das gelbe Destillat wird nochmals rektifiziert und das zwischen 92 und 97° Übergehende als reine Thioessigsäure angesehen

Diacetylierung

Während im allgemeinen durch die Einwirkung von Acetylierungsmitteln nur eines der beiden typischen Wasserstoffatome von primären Aminen substituiert wird



gelingt es in manchen Fällen sowohl mittels Acetylchlorid ⁵⁾ als auch mittels Essigsäureanhydrid ⁶⁾ Diacetylierung zu erzielen

Dabei spielt die Konstitution der betreffenden Substanzen eine wesentliche Rolle, insofern, als namentlich orthosubstituierte Aryl-

¹⁾ D R P 71159 (1893) — B 31 2790 (1898), 37, 3313 (1904)

²⁾ Pawlewski, B 31, 661 (1898), 35, 110 (1902) — Bamberger, B 35, 713 (1902)

³⁾ B 34, 657 (1901)

⁴⁾ Kekulé und Linneemann, Ann 123, 278 (1862) — Tarugi, Gazz 25, I, 271 (1895) — Schitt, B 24 1205 (1895)

⁵⁾ Kay, B 26, 2853 (1893)

⁶⁾ Reimers, B 7, 350 (1874) — Ulteus und Jenson, B 27, 93 (1894) — D R P 75611 (1894) — Tassinari, Ch Ztg 24, 548 (1900) — Wisinger, M 21, 1011 (1900) — Pechmann und Obermiller, B 34, 665 (1901) — Sudborough, Proc 17, 45 (1901) — Soc 79, 532 (1901) — Orton Soc 81, 496 (1902) — Smith und Orton, Soc 98, 1242 (1908)

amine (gleichgültig, ob der Substituent positiven oder negativen Charakter besitzt) der Diacetylierung zugänglich sind —

In manchen Fällen läßt sich Acetylierung mittels Essigsäureester erzielen. So gibt Anilin beim Erhitzen mit Essigsäureester auf 200—220° Acetanilid, während bei gleicher Behandlung von Anilinchlorhydrat mit dem Ester Alkylanilin entsteht ¹⁾

Auch sonst kann eine Acylgruppe sowohl intramolekular (durch Umlagerung)²⁾ oder intermolekular aus ihrer Verbindung mit einem Alkohol (Phenol) an den Stickstoff treten. So entsteht beim Erhitzen der Acetyl- und Benzoylverbindungen des Resacetophenons mit Phenylhydrazin Acetyl- bzw. Benzoylphenylhydrazin Torrey und Kipper, Am Soc 30, 853 (1908) — Siehe auch S 760

Nichtacetylierbare Amine sind ebenfalls beobachtet worden

So läßt sich das o-Nitrobenzylorthonitroanilin auf keinerlei Weise acetylieren³⁾ und ebensowenig das p-Nitrobenzylorthonitroanilin⁴⁾ und die Imidogruppe des o-Oxybenzylorthonitroanilins⁵⁾. Ebensowenig reagiert das 3,5-Dibromanthranilsäurenitri⁶⁾, sehr schwer der 2-Amino-resorcin-dimethylather⁷⁾

In diesen Fällen ist sterische Reaktionsbehinderung anzunehmen. Sehr interessant ist in dieser Beziehung⁸⁾ die Nichtacetylierbarkeit der Substanz



Unversehrbare Acetylgruppen Pschorr, B 31, 1289, 1291 (1898)

b) Benzoylierungsmethoden ⁹⁾

Die Einwirkung von Benzoylchlorid führt bei empfindlichen Aminen leicht zur Verharzung. Wo ein Arbeiten nach der Lossen-Baumannschen Methode¹⁰⁾ sich auch nicht ausführen läßt, kann man nach Etard und Vila¹¹⁾ eine wässrige Lösung der Substanz mit kristallisiertem Barthydrat mischen, so daß letzteres,

¹⁾ Hjelt, Finska Vetensk Soc Öfversigt 29, 1 (1887) — Niementowski, B 30, 3071 (1897) — Wenner, Inaug Diss, Basel 1902, S 10

²⁾ Siehe S 761

³⁾ Paal und Kromschroder, J pr (2), 54, 265 (1896)

⁴⁾ Paal und Benkei, B 32, 1251 (1899)

⁵⁾ Paal und Hättel, B 32, 2057 (1899) — Siehe auch S 814

⁶⁾ Bogert und Haid, Am Soc 25, 938 (1903)

⁷⁾ Kauffmann und Franck, B 40, 4006 (1907)

⁸⁾ Smith, Soc 30, 1505 (1905)

⁹⁾ Siehe S 524ff

¹⁰⁾ Einwirkung auf tertiäre cyclische Basen Reißert, B 38, 1603 (1905)

¹¹⁾ C 1 135, 699 (1902) — Biehringer und Busch, B 36, 139 (1903) verwenden gelöschten Kalk

wenn nun nach und nach Benzoylchlorid zugesetzt wird, durch die bei der Lösung entstehende Temperatureinmiedrigung eine allzu lebhaftige Reaktion verhindert

Willstätter und Painas benzoylieren in alkoholischer Lösung bei Gegenwart der berechneten Menge Natriumäthylat ¹⁾

In manchen Fällen kommt man bei Verwendung von Kalilauge zu besseren Ausbeuten als mit Natronlauge ²⁾

Benzoesäureanhydrid ³⁾ empfiehlt sich namentlich in solchen Fällen, wo eine flüssige Base zur Verwendung gelangt, in welcher das Anhydrid sich lösen kann ⁴⁾ Manchmal ist Erhitzen auf 200° im Einschlußrohr notwendig ⁵⁾

Witt und Dedichen ⁶⁾ empfehlen mit Benzoesäureanhydrid, Natriumacetat und Eisessig zu kochen. Dasselbe Verfahren wenden Scheiber und Blandt zur n-Benzoylierung des 1,2-Aminonaphthols an ⁷⁾

Substanzen, welche gegen Mineralsäuren und Alkali empfindlich sind, kocht Heller ⁸⁾ mit Benzoesäure, benzoesaurem Natrium und Benzol am Rückflußkühler

Über die Anwendung von Natriumbicarbonat ⁹⁾ siehe S. 526 — Mohr und Geis mußten zur Benzoylierung der Aminoisobuttersäure Kaliumbicarbonat anwenden ¹⁰⁾ —

Besonders vorsichtig verfährt Ehrlich ¹¹⁾

2 g Adrenalin werden mit 3 g Benzoylchlorid in 10 ccm Äther und 3 ccm Aceton — wodurch einer Ausscheidung des im Äther schwerlöslichen Benzoylderivates vorgebeugt wird — und 30 ccm kaltes gesättigter Natriumbicarbonatlösung geschüttelt. Der Überschuß des Benzoylchlorids wird dann durch Alkohol zerstört

Starke Basen können auch mittels Benzoesäureester acyliert werden, indem analog der Umsetzung des Esters mit Ammoniak eine Säureimidebildung eintritt ¹²⁾

So ist es eine allgemeine Eigenschaft der Monoalkylfluorindine, beim Kochen mit Benzoesäureester mehr oder weniger rasch in Benzoylderivate verwandelt zu werden, während sich Diphenylfluorindin aus diesem Lösungsmittel unverändert umkristallisieren läßt

¹⁾ B. 40, 3978 (1907)

²⁾ Schultze, Z. physiol. 29, 474 (1900)

³⁾ Urano, Beitr. z. chem. Physiol. u. Path. 9, 183 (1907)

⁴⁾ Curtius, B. 17, 1663 (1884) — Biehler, B. 26, 1385 (1893)

⁵⁾ Litkiernik, Z. physiol. 15, 418 (1891)

⁶⁾ B. 29, 2954 (1896)

⁷⁾ J. pr. (2) 78, 93 (1908)

⁸⁾ B. 37, 3113 (1904)

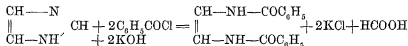
⁹⁾ Fernet-Pauli, B. 37, 1397 (1904) — Dieckmann, B. 38, 1659 (1905) — E. Fischer, B. 39, 339 (1906)

¹⁰⁾ B. 41, 798 (1908)

¹¹⁾ B. 37, 1827 (1904)

¹²⁾ Kehrman und Burgin, B. 29, 1248 (1896) — siehe auch Torrey und Kipper, Am. Soc. 30, 833 (1908)

Benzoylchlorid und Lauge spalten die in α - oder β -Stellung substituierten alkylhomologen Imidazole¹⁾ nach der Gleichung



Durch einen in μ Stellung befindlichen Alkylrest wird die Aufspaltung sehr erschwert²⁾ Tertiäre Imidazole und Imidazolderivate, die in der Seitenkette eine Carbonylgruppe tragen, bleiben unverändert³⁾

Über die analoge Spaltung von 2-Phenylpyrrolin (auch durch Saureanhydride allein) siehe Gabriel und Colman, B 41, 519 (1908)

Verhalten der Gruppe $-\text{N}-\text{C}-\text{N}-$ gegen Acylierungsmittel siehe auch noch Heller, B 37, 3112 (1904), 40, 114 (1907)

Verdrängung von Acetyl durch Benzoyl Freundler, Bull (3), 31, 622 (1904)

Nicht benzoylierbare Amine Die Falle,⁴⁾ wo eine Substanz der Benzoylierung unzugänglich ist, sind relativ selten Wahrscheinlich ist auch hier sterische Behinderung für die Reaktionsunfähigkeit verantwortlich

Schmelzpunkte der benzoylierten Aminosäuren Die Schmelzpunkte mancher Benzoylderivate, wie des Benzoyliornithins⁵⁾ und des inaktiven Benzoyllysins⁶⁾ zeigen keine bestimmten Werte (Siehe hierzu E Fischer a a O)

Unterscheidung von O- und N-acylierten Substanzen gelingt nach Herzig⁷⁾ und Tichatschek manchmal mittels Diazomethan, das O-Acetyl verdrängt, N-Acetyl aber unverändert läßt Auch pflegen O-acylierte Oxyammonkörper von kalter Schwefelsäure verseift zu werden, die N-Derivate nicht (Titherley) Die meisten N-acylierten Substanzen sind im Gegensatz zu ihren Isomeren katalysierbar und pflegen Eisenchloridreaktion zu zeigen

Wanderung von O-Acyl an den Stickstoff Auwers, B 37, 2249 (1904) — Ann 332, 159 (1904) — B 40, 3506 (1907) — B 41, 406 (1908)

Wanderung von N-Acyl an den Sauerstoff Titherley und Mc Connan, Soc 89, 1318 (1906) — Willstätter und

¹⁾ Bamberger und Berlé, Ann 273, 342 (1893) — Windaus und Knoop, B 38, 1169 (1905) — Windaus und Vogt, B 40, 3692 (1907)

²⁾ Bamberger und Beile, Ann 273, 349 (1893)

³⁾ Finneil und Schwaiz, B 35, 2448 (1902) — Frankel, Beitr z chem Physiol u. Pathol 8, 160, 406 (1906)

⁴⁾ Salomonson, R 6, 16 (1887) — Likiernik, Z physiol 15, 418 (1891)

⁵⁾ B 11, 408 (1878) 34, 463 (1901) — Z physiol 26, 6 (1898)

⁶⁾ E Fischer und Weigert, B 35, 3777 (1902)

⁷⁾ B 39, 268, 1557 (1906)

Veraguth, B 40, 1432 (1907) — Auwers und Eckardt, B 40, 2154 (1907) — Auwers, B 40, 3510 (1907)

Noch empfehlenswerter als die Benzoylierung ist nach Baum¹⁾ die

c) Furoylierung

der Amine oder Aminosäuren, weil sich überschüssige Brenzschleimsäure viel leichter als Benzoesäure entfernen läßt, entweder aus darin unlöslichen Körpern durch Ausziehen mit Alkohol oder geeignetenfalls durch mehrfaches Umkrystallisieren der Verbindung aus Wasser auch die leichtere Spaltbarkeit der Furoylverbindungen durch Alkali kann von Bedeutung sein und ebenso das Verhalten des Brenzschleimsäurechlorids in Fällen, die dem des Asparagins entsprechen

Beispiele

Furoyl-m-toluidin Die Furoylierung erfolgt nach Schotten-Baumann mittels Kalilauge. Der Körper scheidet sich zunächst als biege Masse ab, die beim Reiben und Abkühlen erstarrt. Er krystallisiert aus Alkohol in glänzenden, regulären Prismen und schmilzt bei 87°. Die Ausbeute beträgt 80 Proz. der theoretisch möglichen Menge.

3 g Alanin werden in 20 ccm Wasser suspendiert und 20 g Natriumcarbonat zugefügt. Unter dauerndem Umschütteln werden allmählich 10 g Brenzschleimsäurechlorid (3 Moleküle) hinzugegeben und stets erst eine neue Menge hinzugefügt, wenn der Geruch des Chlorids verschwunden ist. Die Flüssigkeit färbt sich nach und nach schwach gelblich, und unter lebhafter Kohlensäureentwicklung geht der größte Teil des Bicarbonats in Lösung. Man filtriert vom überschüssigen Bicarbonat ab und fällt das Reaktionsprodukt durch Zugabe von überschüssiger Salzsäure, zur vollständigen Fällung kühlt man eine halbe Stunde mit Eiswasser.

Die überschüssige Brenzschleimsäure entfernt man durch wiederholtes Waschen mit kaltem Alkohol, worin Furoylalanin sehr schwer löslich ist. Die Ausbeute an Rohprodukt ist quantitativ.

Es ist übrigens nicht notwendig, den großen Überschuß von 3 Molekülen Säurechlorid anzuwenden, in einem anderen Versuche wurden mit nur $1\frac{3}{4}$ Molekülen 95 Proz. der theoretischen Ausbeute erhalten.

5 g Asparagin werden mit 25 g Natriumbicarbonat in 40 ccm Wasser suspendiert und in der gewöhnlichen Weise 12 g Säurechlorid nach und nach zugegeben.

Die Reaktion verläuft unter starker Kohlensäureentwicklung und ist in etwa einer Stunde beendet. Man fällt mit überschüssiger Salzsäure und wäscht das Fällungsprodukt zur Entfernung der Brenzschleimsäure mehrmals mit kaltem Alkohol. Die Ausbeute beträgt 96 Proz. der theoretisch möglichen Menge. Der Körper krystallisiert aus Wasser in farblosen, schon ausgebildeten, vierkantigen Prismen.

¹⁾ Siehe S. 538

vom Smp 172—173° Furoylasparagin ist unlöslich in Alkohol, Äther und Ligroin

d) Phenylsulfochlorid¹⁾

Auf tertiäre Amine ist Phenylsulfochlorid bei Gegenwart von Alkali ohne Einwirkung. Auf sekundäre Amine reagiert dasselbe unter Mitwirkung von Kalilauge, indem in Alkali und Säuren unlösliche feste oder ölige Phenylsulfonamide entstehen. Mit primären Aminbasen, sowohl der Fettreihe, als auch der aromatischen Reihe reagiert Phenylsulfochlorid stets unter Bildung von Sulfonamiden, welche in der im Überschusse vorhandenen Kalilauge sehr leicht löslich sind, da das Wasserstoffatom der Iminogruppe durch die Nahe der Phenylsulfogruppe stark saure Eigenschaften erhält.

Auf dieses verschiedene Verhalten läßt sich nun der einfache Nachweis für die Konstitution einer Stickstoffbase gründen. Man schüttelt das zu untersuchende Produkt (es genügen einige Zentigramme) mit mäßig starker Kalilauge (ca 12%, etwa 4 Moleküle) und mit Phenylsulfochlorid ($1\frac{1}{2}$ —2fache theoretische Menge). Nach 2—3 Minuten langem Schütteln ist die größte Menge des Sulfochlorids verschwunden. Man erwartet nun, bis der Geruch des Chlorids nicht mehr wahrnehmbar ist, wobei man Sorge trägt, daß die Flüssigkeit stets alkalisch bleibt. Tertiäre Basen sind nach vollendeter Reaktion unverändert geblieben, sekundäre Basen geben feste oder dickflüssige Phenylsulfonamide, welche in Säuren und Kalilauge unlöslich sind. Primäre Basen dagegen liefern eine völlig klare Lösung, welche beim Versetzen mit Salzsäure das Phenylsulfonamid sofort, meistens in fester, kristallisierter Form, ausfallen läßt.

Ebenso einfach gestaltet sich die Trennung des Gemenges primärer, sekundärer und tertiärer Basen²⁾. Man behandelt ein solches Gemisch in der eben angegebenen Weise mit Phenylsulfochlorid und Kalilauge. Ist man nicht sicher, beim ersten Male genügend Sulfochlorid zugesetzt zu haben, so wiederholt man die Reaktion, indem man nochmals mit Phenylsulfochlorid und Kalilauge schüttelt. Wenn die vorhandene tertiäre Base mit Wasserdampf flüchtig ist, kann dieselbe nach Vollendung der Reaktion sofort im Dampfstrom übergetrieben werden, nachdem die überschüssige Kalilauge nahezu neutralisiert worden ist. Hierbei ist jedoch zu bemerken, daß die einfachsten Phenylsulfonamide, z. B. $C_6H_5SO_2N(C_2H_5)_2$, ebenfalls, wenn auch nur in geringem Maße, mit Wasserdampf flüchtig

¹⁾ Hinsberg, B 23, 2962 (1890) 83, 2387, 3526 (1900) — Hinsberg und Kessler, B 33, 906 (1905) — Über die Verwendung von Toluolsulfochlorid siehe Hedin, B 23, 3198 (1890) — Solonina, Russ 20, 405 (1897) — Findeisen, J pr (2) 65 529 (1902) — Über p Nitrotoluolsulfochlorid Siegfried, Z physiol 13, 68 (1904) — B 38, 3054 (1905), 39, 540 (1906) — E Fischer, B 39, 539 (1906) — Ellinger und Flamand, Z physiol 55, 22 (1908)

²⁾ Bei leichtflüchtigen Basen arbeitet man unter Eiskühlung und gibt das Gemisch von Kalilauge und Sulfochlorid zu dem Amin.

sind. Im Rückstande trennt man das in Kalilauge unlösliche Phenylsulfonamid der sekundären Base von dem alkalischen Sulfonamid der primären Basen durch Filtration und fällt schließlich das alkalische Filtrat mit Salzsäure.

Wenn die tertiäre Base nicht mit Wasserdampf flüchtig ist, wird das Reaktionsprodukt zunächst mit Äther ausgeschüttelt und in dem ätherischen Extrakte die tertiäre Base von dem Phenylsulfonamid der sekundären Base durch verdünnte Salzsäure getrennt. Die mit Äther extrahierte alkalische Flüssigkeit läßt nach dem Ansäuern mit Salzsäure das Phenylsulfonamid der primären Base fallen.

Durch Erhitzen mit starker Salzsäure im Rohre auf 150—160° wird aus den Phenylsulfonamiden unter Bildung von Phenylsulfosaure leicht die ursprüngliche Aminbase regeneriert.

Die Reaktion wurde bei den Aminbasen der Fettreihe, ferner beim Anilin und seinen Homologen, Phenylendiamin und ähnlichen Substanzen, schließlich bei den Naphthylaminen und den Alkyl-naphthylaminen geprüft. Sie ergab stets ein positives Resultat.

Dagegen versagt die Reaktion bei denjenigen Aminen, welche bereits mit einem Saueradikal oder einer anderen stark negativen Gruppe verbunden sind, also bei den Saureamiden und den Halogen- und Nitroderivaten der Aminbasen.

Auch Diphenylamin und ähnliche schwache Basen reagieren nicht mit Phenylsulfochlorid und Kalilauge.

Die Aminosäuren der aromatischen Reihe reagieren glatt mit Phenylsulfochlorid¹⁾

Nach Solonina²⁾ entstehen beim Schütteln einiger primärer Amine mit Benzol- oder Toluolsulfochlorid und Natronlauge — und zwar wenn letzteres Reagens in geringem, ersteres in großem Überschuß angewendet wird — neben den normalen Monobenzolsulfonamiden kleine Mengen anormaler Dibenzolsulfonamide, welche in Alkali unlöslich sind und daher die Anwesenheit sekundärer Basen vortauschen können. Als Basen, welche geneigt erscheinen, in dieser Weise anormal zu reagieren, führt Solonina Benzylamin, Isobutylamin, n-Butylamin, Isoamylamin, Anilin, m-Xyldin, n-Heptylamin an, von Bamberger³⁾ wurde *o*-Methylphenylhydrazin hinzugefügt.

Die hier in Frage kommenden Basen geben indes beim Schütteln mit viel konzentrierter Kalilauge (15 ccm 25 proz. Kalilauge auf 1 g Base) und Benzolsulfochlorid ($1\frac{1}{2}$ —2 Mol Gew.) entweder gar keine oder nur ganz geringe Mengen alkal unlöslichen Produktes und weiter

¹⁾ Einwirkung auf aliphatische Aminosäuren. Ihrfeld, B 22, R 692 (1889) — Hedin, B 23, 3197 (1890) — E. Fischer, B 33, 2380 (1900) — B 34, 448 (1901).

²⁾ Russ 29, 405 (1897), 31, 640 (1899) — Mauckwald, B 32, 3512 (1899), 33, 765 (1900) — Duden, B 33, 477 (1900) — Willstätter und Lessing, B 33, 577 (1900).

³⁾ B 32, 1804 (1899).

gehen anormal gebildete Dibenzolsulfonamide beim Kochen mit starker (25—30proz.) Kalilauge anscheinend allgemein in die Monobenzolsulfamide über (Marckwald).

Hinsberg und Kessler kochen daher den aus Benzolsulfamiden bestehenden Niederschlag mit Natriumalkoholat (ca 0.8 g Natrium in 20 ccm 96% Alkohol auf je 1 g Base) eine Viertelstunde lang am Rückflußkühlen.

Eine zweite Unvollkommenheit der Benzolsulfochloridmethode basiert auf dem Umstande, daß die Benzolsulfamide der primären fetten, sowie der hydrierten cyclischen Basen etwa von C₇ an, in überschüssiger Lauge unlösliche durch Wasser zerlegbare Alkalisalze geben.

Die Methode verliert durch dieses Verhalten offenbar an praktischem Werte, denn die eben definierten Alkalisalze müssen, da sie nicht ohne weiteres an ihrer Löslichkeit erkannt werden können, in fester Form dargestellt und analysiert werden, eine immerhin zeitraubende und nicht ganz einfache Operation.¹⁾ In solchen Fällen hilft nach Hinsberg das

e) β -Anthrachinonsulfochlorid

Das dabei einzuschlagende Verfahren ist folgendes:

Etwa 0.1 g der zu prüfenden Base (oder eines Salzes) werden mit 5 ccm 5proz. Natronlauge übergossen. In die kalte Flüssigkeit trägt man 1½ Mol Gew. fein verteilten Anthrachinonsulfochlorids (am besten durch Fällen einer Eisessiglösung des Chlorids mit Wasser erhalten) ein, sorgt durch Verreiben mit einem Glasstabe für möglichst gleichmäßige Verteilung des sich leicht zusammenballenden Chlorids in der Flüssigkeit und schüttelt dann 2—3 Minuten lang kräftig durch. Darauf erhitzt man vorsichtig zum Sieden, um das überschüssig zugesetzte Chlorid in anthrachinonsulfosaures Natrium umzuwandeln, kühlt auf Zimmertemperatur ab, übersättigt mit verdünnter Salzsäure und filtriert das gebildete Anthrachinonsulfamid ab. Dasselbe wird auf dem Filter mit warmem Wasser ausgewaschen und, falls es gefärbt ist, was auf Verunreinigungen der angewandten Base hindeutet, aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Ein Teil (etwa 0.05 g) des direkt oder durch Kristallisation erhaltenen Produktes wird, eventuell noch feucht, in der eben zureichenden Menge heißen Alkohols gelöst, wobei eine farblose oder kaum merklich strohgelb gefärbte Flüssigkeit entsteht. Fügt man nun zu der noch warmen Flüssigkeit einen halben Kubikzentimeter 25proz. Kalilauge, so bleibt die Färbung unverändert, falls ein sekundäres Amin zur Anwendung kam, beim Abkühlen und Zusetze von mehr Kali-

¹⁾ Man kann auch den getrockneten Niederschlag in wasserfreiem Äther lösen, nach Zusatz von Natriumstücken 8 Stunden kochen und filtrieren, mit Äther nachwaschen und so eine Trennung des unlöslichen Natriumsalzes des Derivates der primären Base von dem ätherlöslichen Benzolsulfonamid der sekundären Base erzielen.

lange wird das vorhandene Sulfamid zum Teile krystallinisch ausgefällt. Liegt ein primäres Amin zugrunde, so färbt sich die Flüssigkeit dagegen unter Salzbildung intensiv gelb bis gelbbrot. Zu weilen tritt beim Erwärmen der primären und sekundären Anthrachinonsulfamide mit der alkoholischen Kalilauge eine himbeerrote Färbung auf, welche indes beim Umschütteln verschwindet und somit die wesentlichen Färbungen nicht stört. Die Methode ermöglicht also die Unterscheidung der primären und sekundären Basen durch eine Farbenreaktion, die tertiären Basen reagieren nicht mit dem Anthrachinonsulfochlorid.

Die Anthrachinonsulfochloridmethode wird namentlich da anzuwenden sein, wo das Benzolsulfochlorid Schwierigkeiten bereitet, also bei den fetten und hydrocyclischen Basen von der siebenten Kohlenstoffreihe an. Sie eignet sich nur zum Nachweise, nicht zu einer quantitativen Trennung dieser Amine. Auch zu einer Kontrolle der mit Benzolsulfochlorid erhaltenen Resultate läßt sie sich verwerten.

Übrigens ist ihre Anwendbarkeit, wie selbstverständlich, ebenfalls beschränkt. So sind gefärbte Basen, Aminosäuren und schwach basische Substanzen, wie Diphenylamin — mit letzterem reagiert Anthrachinonsulfochlorid nur schwierig — ausgeschlossen.

Darstellung von β -Anthrachinonsulfochlorid ¹⁾ Technisches anthrachinonsulfosaures Natrium wird durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Wasser gereinigt und ein Gemisch gleicher Moleküle davon und von Phosphorpentachlorid am aufsteigenden Kühler im Ölbad auf 180° erhitzt. Nach einiger Zeit wird die Masse flüssig, dann wird sie noch 3—4 Stunden bei der angegebenen Temperatur erhalten. Man destilliert hierauf das entstandene Phosphoroxychlorid ab, kocht die zurückbleibende gelbe Masse mit Wasser aus und kristallisiert den Rückstand mehrmals aus siedendem Toluol um. Schwach gelbe Blättchen, Smp 193°.

f) β -Naphthalinsulfochlorid ²⁾

Von außerordentlicher Bedeutung für die Isoherung der Oxyaminosäuren und der komplizierteren Verbindungen vom Typus des Glycylglycins ist das Naphthalinsulfochlorid, dessen Derivate sich durch Schwerlöslichkeit, gutes Kristallisationsvermögen und konstante Schmelzpunkte auszeichnen.

Die Wechselwirkung zwischen Chlorid und Aminosäure vollzieht sich am besten unter folgenden Bedingungen. Zwei Molekulargewichte Chlorid werden in Äther gelöst, dazu fügt man die Lösung der

¹⁾ Houl, B 13, 602 (1880)

²⁾ E Fischer und Beigell, B 35, 3779 (1902) — Abderhalden und Beigell, Z physiol 39, 464 (1903) — König, B 37 3250 (1904) — Pauly, Z physiol 42, 371, 508, 524 (1904), 43, 321 (1904) — E Fischer, Unters über Aminosäuren 1906 S 16 — B 39, 530 (1906), 40, 3647 (1907) — Kempe, Diss., Berlin 1907, S 28 — Ellinger und Flamand, Z physiol 55, 23 (1908)

Aminosäure in der für ein Molekül berechneten Menge Normalnatrium-lauge und schüttelt mit Hilfe einer Maschine bei gewöhnlicher Temperatur. In Intervallen von 1—1½ Stunden fügt man dann noch dreimal die gleiche Menge Normalalkali hinzu. Der Überschuß des Chlorids ist erfahrungsgemäß für die Ausbeute vorteilhaft. Da es nicht vollständig verbraucht wird, so ist zum Schlusse die wässrige Flüssigkeit noch alkalisch. Sie wird von der ätherischen Schichte getrennt, filtriert und, wenn nötig, nach der Klärung mit Tierkohle, mit Salzsäure übersättigt. Dabei fällt die schwerlösliche Naphthalinsulfoverbindung aus.

Zur Darstellung des β -Naphthalinsulfocchlorids¹⁾ werden auf 1 Molekül naphthalinsulfosaures Natrium 1½ Moleküle Phosphor-pentachlorid angewendet und zur Vollendung der Reaktion gelinde erwärmt, nach dem Erkalten das Reaktionsprodukt in kaltes Wasser eingetragen und das darin Unlösliche, nachdem es durch Auswaschen hinreichend gereinigt und an der Luft getrocknet worden ist, aus Benzol umkrystallisiert. Smp 76°, nach dem Destillieren bei 0,3 mm Druck 78°.

Das Natriumsalz der β -Naphthalinsulfosaure kann²⁾ bei der Isolierung und Erkennung der Aminosäuren Irrtümer veranlassen, da es wegen seiner Schwerlöslichkeit in Wasser und Salzsäure (von welcher es nicht zersetzt wird) aus konzentrierteren Lösungen mit ausfallen kann.

Von den Verbindungen der Aminosäuren ist es durch den mangelnden Stickstoffgehalt und die Unlöslichkeit in Äther zu unterscheiden.

Die β -Naphthalinsulfoderivate geben oft bei der Elementaranalyse unbefriedigende Resultate³⁾.

g) Phenylisocyanat⁴⁾

reagiert mit primären und sekundären Aminen direkt⁵⁾. Aminosäuren müssen dagegen nach der Lossenschen Methode zur Einwirkung gebracht werden⁶⁾.

Äquimolekulare Mengen der betreffenden Aminosäure und festen Atznatrons werden in Wasser gelöst, und zwar verwendet man

¹⁾ Otto, Rosing und Tioger, J. pr. (2), 47, 95 (1893) — Kiafft und Roos, B. 25, 2255 (1892).

²⁾ E. Fischer, B. 39, 4144 (1906).

³⁾ E. Fischer, B. 36, 2106 (1903), 40, 3548 (1907).

⁴⁾ Siehe S. 542.

⁵⁾ Einwirkung auf Diamine Lowy und Neuberg, Z. physiol. 48, 355 (1904).

⁶⁾ Paal, B. 27, 976 (1894) — Paal u. Gausser, B. 28, 3227 (1895) — E. Fischer, B. 33, 2281 (1900) — E. Fischer und Mounevrat, B. 33, 2386, 2399 (1900) — Leuchs, Diss. Berlin 1902, S. 13, 18, 22 — E. Fischer und Leuchs, B. 35, 3787 (1902) — Paal und Zittelmann, B. 36, 3337 (1903) — Zittelmann, Diss. Berlin 1903 — Ehrlich, B. 37, 1829 (1904) — E. Fischer, B. 39, 540 (1906).

zweckmäßig auf einen Teil Säure 8—10 Teile Wasser. Hierauf gibt man die berechnete Menge (1 Molekul) Phenylisocyanat hinzu und schüttelt bis zum Verschwinden des Cyanatgeruches, eventuell unter Kühlung.

Nach beendeter Einwirkung erhält man eine klare Lösung des Salzes der betreffenden Ureidosäure. Zuweilen sind in der Flüssigkeit geringe Mengen Diphenylharnstoff suspendiert, welcher aber nur bei Anwendung eines Überschusses von Atzkali in größerer Quantität auftritt.

Aus der, wenn nötig, filtrierten Lösung wird die Ureidosäure durch verdünnte Schwefel- oder Salzsäure frei von Nebenprodukten und in quantitativer Ausbeute gefällt.

Auch Uramil und Aminozucker¹⁾ lassen sich in gleicher Weise zu einer Phenylpseudoharnsäure kombinieren, und ebenso reagieren die Aminophenole leicht in alkalischer Lösung.

Allerdings bleibt die Reaktion hier nicht bei der Bildung des Phenylharnstoffes stehen, es wird vielmehr auch bei einem Teile des Produktes die phenolische Hydroxylgruppe in Mitteleenschaft gezogen²⁾.

Auch die Peptone liefern in wässrig-alkalischer Lösung Phenylureidopeptone³⁾.

Heizog⁴⁾ löste 146 g Lysinchlorid in Wasser und titrierte mit Normalkalilauge. Um schwach alkalische Reaktion zu erzielen, waren 65 ccm Lauge nötig, dann wurden noch 15 ccm Kali hinzugefügt und die Lösung mit 238 g Phenylisocyanat geschüttelt. Nach 4—5 Stunden wurde Salzsäure zugesetzt und das Reaktionsprodukt ausgefällt. Die so entstandene Ureidosäure verhielt beim kurzen Kochen mit 30proz Salzsäure ein Molekul Wasser und geht in ein Hydantoin über.

Zur Darstellung der Verbindung aus Phenylisocyanat und Oxy-pyrrolidin- α -carbonsäure⁵⁾ wird eine 10proz wässrige Lösung der Oxy-aminosäure mit der für $1\frac{1}{4}$ Moleküle berechneten Menge Natronlauge versetzt und dann bei 0° Phenylisocyanat unter starkem Schütteln zugegiessen, bis die Abscheidung von Diphenylharnstoff beginnt. Das Filtrat scheidet beim schwachen Übersättigen mit Salzsäure das Reaktionsprodukt ab. Durch Eindampfen der Mutterlauge wird eine zweite Krystallisation erhalten.

Spaltung von Aminosäuren (namentlich sekundären) in Säureanhydride und Harnstoffderivate Abati, Gallo und Piutti, Rend. Acc. d. scienze Fisiche e Mat. di Napoli 1906, vgl. Abati und Piutti, B 36, 996 (1903).

¹⁾ Steudel, Z. physiol. 33, 223 (1901), 34, 352 (1902).

²⁾ E. Fischer, B 33, 1701 (1900).

³⁾ Paal, B 27, 970 Ann. (1894).

⁴⁾ Z. physiol. 34, 525 (1902). — E. Fischer und Weipert, B 35, 3777 (1902).

⁵⁾ E. Fischer, B 35, 2663 (1902).

li) Naphthylisocyanat¹⁾

haben Neubeig und Manasse empfohlen²⁾

Es ist flüchtig, hat daher im Gegensatz zum Naphthalinsulfochlorid kein Lösungsmittel nötig. Vor dem Phenylisocyanat zeichnet es sich dadurch aus, daß es infolge seines hohen Siedepunktes (270°) keine stechenden, giftigen Dämpfe entwickelt, daß es gegen Wasser viel beständiger ist und ohne jede Kühlung mit der alkalischen Lösung der Aminosäure usw. zusammengebracht werden kann. Eine besondere mechanische Schüttelung ist auch unnötig, es genügt, das Gemisch mehrmals im verschlossenen Gefäße (Stopfen luft³⁾) drei bis vier Minuten mit der Hand zu schütteln und darauf $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stunde ruhig stehen zu lassen. Man filtriert dann vom ganz unlöslichen Dinaphthylharnstoff ab, in den der Überschuß des Naphthylisocyanats sich vollständig verwandelt, und sauert an.

Die Methode ist gleich gut für Aminosäuren, Aminoaldehyde, Oxyaminosäuren, Diaminosäuren und Peptide verwendbar. — Die Aminosäuren können aus der Isocyanatverbindung durch Erhitzen mit Barytwasser regeneriert werden.

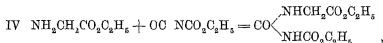
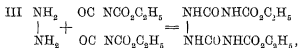
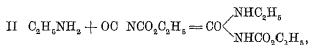
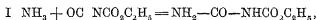
Die Naphthylisocyanatmethode ist in Fällen, in denen nur eine Aminosäure zu erwarten ist, indiziert³⁾

1) Carboxäthylisocyanat

führt aminartige Verbindungen ebenfalls in schwerlösliche, gut kristallisierende Allophansäureester über (Diels und Wolff⁴⁾)

Zur Analyse genügt hier eine Athoxylbestimmung.

Die Reaktionen mit den verschiedenen aminartigen Körpern lassen sich durch folgende Gleichungen wiedergeben:

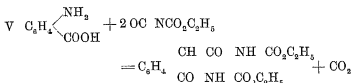


¹⁾ Zu beziehen von C. A. F. Kahlbaum, Berlin.

²⁾ B 88, 2359 (1905) — Jacoby, Diss., Berlin 1907 — Ellinger und Flament, Z. physiol. 55, 24 (1908) — Skita und Levi, Ch. Ztg. 32, 572 (1908).

³⁾ Neubeig und Rosenberg, Bioch. 5, 156 (1907).

⁴⁾ B 89, 686 (1906) — Diels u. Jacoby, B. 41, 2302 (1908) — Siehe S. 545.



Beispiele

26 g aus Glykokollesterchlorhydrat frisch bereiteter Glykokoll-ester werden mit 25 g Carboxathylisocyanat unter guter Kühlung zusammengebracht. Nach einiger Zeit fällt ein dicker Krystallbrei aus, der auf der Tonplatte abgepreßt wird. Die Rohausbeute beträgt 44 g. Zur Reinigung wird dieses Produkt zweimal aus gewöhnlichem Alkohol umkrystallisiert.

Die Krystalle bestehen aus langen Nadeln. Im Capillarrohr erhitzt, sintert die Verbindung zusammen und schmilzt bei 120°. Sie löst sich in der Kälte leicht in Essigester und in der Wärme leicht in Wasser, Alkohol und Benzol. Bei Anwendung von Äther ist viel Lösungsmittel und längeres Erwärmen notwendig. Löst man die Verbindung in der Kälte in Aceton auf und versetzt vorsichtig mit Kalilauge, so fällt bei längerem Stehen das Kaliumsalz in seiden-glänzenden Nadelchen aus, die in Wasser sehr leicht löslich sind.

15 g frisch destilliertes Anilin werden in 2 g Carboxathylisocyanat unter Kühlung eingetragen. Beide Komponenten werden außerdem, um die Heftigkeit der Reaktion zu mindern, mit trockenem Äther verdünnt. Der entstandene Körper wird abfiltriert und zweimal aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, aus dem er sich in Form glänzender Platten abscheidet (Smp 106°). Die Ausbeute beträgt 29 g.

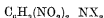
k) 1-2-Naphthochinon-4-sulfosaure¹⁾

ist u. a. auch für primäre Amine ein vorzügliches Reagens. Witt und Kaufmann, B 24, 3163 (1891) — Boniger, B 27, 95 (1894) — Ehrlich und Herter, Z physiol 41, 379 (1904) — Deutsche med Wochenschr 1904, S 929 — Sachs und Craveri, B 38, 3685 (1905) — Sachs und Berthold, Zeitschr Farb Ind 6 141 (1907)

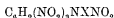
l) α-Dinitrobrrombenzol

hat Van Romburgh²⁾ zur Charakterisierung kleiner Mengen von primären und sekundären Basen empfohlen.

Man löst etwas Bromdinitrobenzol in heißem Alkohol und fügt die alkoholische Aminlösung hinzu. Nach dem Eiskalten, ev nach Wasserzusatz, fallen die gelben Krystalle des gebildeten Produktes

¹⁾ S 691²⁾ Rec 4, 180 (1885) — Schopff, B 22, 900 (1889)

aus Ammoniak reagiert nicht mit diesem Reagens. Kocht man die erhaltenen Produkte — sofern das Amin der Fettreihe angehört — mit rauchender Salpetersäure, so erhält man charakteristische Trinitronitramine der Formel



m) Dinitrochlorbenzol

haben Nietzki und Ernst¹⁾ angewendet. Man arbeitet in alkoholischer Lösung unter Zusatz äquivalenter Mengen von Natriumacetat. Es ist auch in der Chinolinreihe gut verwendbar.²⁾

Auch mit

n) Pikrylchlorid³⁾

entstehen schwer lösliche Verbindungen. Da das Pikrylchlorid auch in kaltem Alkohol reichlich löslich ist, kann man damit die Reaktion meist schon bei gewöhnlicher Temperatur ausführen. Man läßt dasselbe entweder in alkoholischer Lösung auf das freie Amin, oder bei Gegenwart von Alkali auf das Chlorhydrat der Base einwirken.

Über die Verwertung von Pikrolonsäure zur Charakterisierung von Basen siehe S. 794.

Über Phosphorylierung und die Einwirkung von Phosphorsulfochlorid auf primäre aromatische Amine siehe B. 30, 2368 (1897), 31, 1094 (1898) und ferner Autenrieth und Rudolph, B. 33, 2099, 2112 (1900) — Ost. P. 47/3449 (1897).

6. Verhalten gegen Metaphosphorsäure.⁴⁾

Die primären Aminbasen und Diamine der aromatischen und aliphatischen Reihe geben mit Metaphosphorsäure in Wasser schwer lösliche und in Alkohol unlösliche Verbindungen, hingegen bilden Imidbasen und Nitrilbasen in Wasser und in Alkohol lösliche Metaphosphate. Die Metaphosphorsäure stellt daher ein spezifisches Fällungsmittel für primäre Aminbasen dar, dagegen werden sekundäre und tertiäre Amine von ihr nicht gefällt. Man kann die Reaktion in folgender Weise anstellen. Die zu prüfenden Basen werden in Äther gelöst und die ätherische Lösung mit konzentrierter wässriger Lösung von Metaphosphorsäure geschüttelt.

Diejenigen Basen, welche zwei Imidgruppen enthalten, die durch kohlenstoffhaltige Gruppen getrennt sind, wie Piperazin, Guanin, Adenin, werden ebenfalls von Metaphosphorsäure, zum Teile ohg, gefällt.

¹⁾ B. 23, 1852 (1890) — Reitzenstein, J. pr. (2), 68, 251 (1903).

²⁾ Meigen, J. pr. (2) 77, 472 (1908).

³⁾ Turpin, Soc. 59, 714 (1881).

⁴⁾ Schломann, B. 26, 1023 (1893), Orthophosphorsäure gibt ähnliche, aber nicht so scharfe Resultate — D. R. P. 71 328 (1890).

Die meisten dieser unlöslichen Metaphosphate werden durch überschüssige Metaphosphorsäure gelöst, deshalb ist ein Überschuß des Fällungsmittels zu vermeiden. Auf diesem Verhalten der Basen beruht eine technisch verwertbare Fällungsmethode.

Die in irgendeinem Lösungsmittel, z. B. Äther, Alkohol, Benzol, Wasser, enthaltenen Basen werden mit einer konzentrierten wasserig-alkoholischen Lösung von Metaphosphorsäure versetzt, die primären Basen, die Diamine und die oben bezeichneten Dimide werden als Metaphosphate gefällt, während die anderen Basen in Lösung bleiben. Aus den Metaphosphaten können die Basen nach bekannten Methoden freigemacht werden.

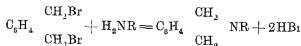
7. Farbenreaktionen mit Nitroprussidnatrium.¹⁾

Aliphatische Amine geben mit einer Lösung von Nitroprussidnatrium nach Zusatz von Brenztraubensäure eine veilchenblaue Färbung, welche auf Essigsäurezusatz in Blau umschlägt und dann rasch verschwindet (Simon).

Mit Aceton und primären Aminen entsteht durch Nitroprussidnatrium eine rotviolette Färbung, sekundäre und tertiäre Amine färben höchstens orange-rot (Rimini). Andere Ketone und Aldehyde geben mit primären Aminen keine Färbung.

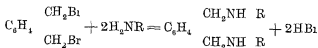
8. Verhalten gegen o-Xylylenbromid.²⁾

Primäre aliphatische Amine reagieren unter Bildung von am Stickstoff alkylierten Derivaten des Xylylenamins (Dihydroisomindols). Die entstehenden Verbindungen sind destillierbare Flüssigkeiten von basischem Charakter.



Primäre aromatische Amine, deren Aminogruppe keinen orthoständigen Substituenten besitzt, bilden, wie die primären aliphatischen Amine, Derivate des Xylylenamins, doch zeigen diese Verbindungen keine basischen Eigenschaften.

Primäre aromatische Amine mit einem zur Aminogruppe orthoständigen Substituenten bilden Derivate des Xylylendiamins.



Ein ganz ähnlicher Einfluß der Konstitution auf die Ringbildung, wie er bei der Einwirkung von o-Xylylenbromid auf aromatische

¹⁾ Simon, C. r. 125, 536 (1898) — Rimini, Annali Farmacoterap. e Ch. (1898) 193.

²⁾ Scholtz, B. 31, 414, 627, 1154, 1707 (1898).

Amine zutage tritt, ist von Busch bei der Untersuchung der Einwirkung von o-Aminobenzylamin auf aromatische Aldehyde beobachtet worden J. pr. (2), 53, 414 (1896)

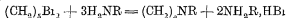
Primäre aromatische Amine mit zwei zur Aminogruppe orthoständigen Substituenten reagieren im Gegensatz zu allen bisher angeführten Aminen in der Kälte überhaupt nicht mit o-Xylylenbromid. Bei längerem Erwärmen tritt Zersetzung des Xylylenbromids unter Bildung von bromwasserstoffsäurem Amin ein.

Darstellung des o-Xylylenbromids¹⁾ 50 g reines Ortho-lyl werden in eine mit langem Rückflußkühler verbundene geräumige, tubulierte Retorte gebracht und die Temperatur mittels eines Ölbadens auf 125—130° gebracht. Durch einen Tropftrichter läßt man sehr langsam 160 g Brom einfließen. Ströme von Bromwasserstoff entweichen, aber die Flüssigkeit soll nahezu farblos bleiben und erst zu Ende der Operation schwach braunlich gefärbt sein. Es ist notwendig, die Ölbadtemperatur nicht über 130° steigen zu lassen. Sobald die Reaktion vorüber ist, wird das rohe Dibromid in ein enges Becherglas gegossen, mit einem Uhrglase bedeckt und 24 Stunden stehen gelassen. Die erstarrte Krystallmasse wird dann auf eine Tonplatte geschmiert und so nahezu farblos und genügend rein für die Verwendung erhalten. Die Ausbeute beträgt 85—90 Proz. Zur vollständigen Reinigung wäscht man diese Krystalle mit Chloroform und krystallisiert sie aus Chloroform oder Äther um. Smp 93—94°.

Darstellung der Kondensationsprodukte mit Aminen. Die in Chloroform gelöste Base wird allmählich zu der Chloroformlösung des Bromids gegeben. Die Reaktion pflegt sich dann nach kurzer Zeit unter Erwärmung und Ausscheidung von bromwasserstoffsäurem Amin zu vollziehen. Man saugt ab, wäscht die Chloroformlösung mit Wasser, dampft ein und krystallisiert den Rückstand aus Alkohol oder Aceton, bzw. reinigt durch Destillation.

9. Verhalten gegen 1,5-Dibrompentan²⁾

Primäre Amine liefern, wenn sich am Stickstoff eine offene Kette, ein hydrierter Kohlenstoffring, ein heterocyclischer Ring oder ein nicht in o-Stellung substituierter Benzolkern befindet, tertiäre Pipeidine.



die basische Eigenschaften besitzen und durch Destillation gereinigt werden können.

Nur wenn der Benzolkern in o-Stellung zur Aminogruppe einen oder zwei Substituenten trägt, erfolgt die Bildung von Penta-methylendiaminderivaten³⁾



¹⁾ Perkin, Soc. 53, 5 (1888)

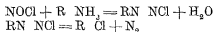
²⁾ Braun, B. 41, 2157 (1908)

³⁾ Scholtz und Wassermann, B. 40, 852 (1907)

Einwirkung von Trimethylenbromid und von Dibrom 1 4 pentan auf primäre und sekundäre Amine Scholtz und Friemehlt, B 32, 848 (1899) — Scholtz, B 32, 2251 (1899)

10. Einwirkung von Nitrosylchlorid (Solonina).¹⁾

Nitrosylchlorid wirkt auf primäre Amine der Fettreihe nach den Gleichungen



Neben dem als Hauptprodukt entstehenden Alkylchlorid bilden sich noch Salze des reagierenden Amms. Ungesättigte Amine geben keine eindeutigen Resultate. In geringem Maße findet auch (beim Iso- und Pseudobutylamin) Isomerisation statt, die bei den Diaminen,²⁾ welche im übrigen ganz ähnlich wie die Monoamine reagieren, in größerem Maßstabe zu konstatieren ist.

Zu der in wasserfreiem Äther, Toluol oder Xylol gelosten, auf -15 bis -20° abgekühlten Base wird eine ebenfalls gekühlte Lösung von Nitrosylchlorid unter Schütteln so lange langsam hinzugegeben, bis die Flüssigkeit gegen Lackmus sauer reagiert. Dann versetzt man mit Wasser, trennt die wässrige Schicht, welche das Chlorhydrat des Amms enthält, ab, wäscht nochmals aus, trocknet und fraktioniert dann die organische Lösung.

Die Alkylchloride können noch mit Phenolnatrium umgesetzt und so als Phenyläther charakterisiert werden, die durch Wasserdampfdestillation gereinigt werden.

Darstellung von Nitrosylchlorid.³⁾ Ein Gemisch von 1 Vol. Salpetersäure (sp. Gew. 1.42) und 4 Vol. Salzsäure (sp. Gew. 1.16) wird gelinde erwärmt und die entweichenden Gase in konzentrierte Schwefelsäure geleitet. Wenn die Schwefelsäure gesättigt ist, wird sie mit Kochsalz erwärmt, wobei reines Nitrosylchlorid als gelbes Gas entbunden wird, das man in einer gewogenen Menge von gut gekühltem trockenen Äther, Toluol od. dgl. auffängt.

11. Einwirkung von salpetriger Säure.⁴⁾

Auf primäre Amine der Fettreihe wirkt salpetrige Säure unter Bildung der entsprechenden Alkohole,⁵⁾ in der aromatischen Reihe tritt entweder Bildung von Diazokörpern, oder unter anderen Versuchsbedingungen von Kohlenwasserstoff, Phenolen oder Phenoläthern ein (siehe S. 862). Über die Einwirkung von salpetriger Säure auf Amine der Pyridinreihe siehe S. 792.

¹⁾ Russ 30, 431 (1898).

²⁾ Solonina, Russ 30, 606 (1898).

³⁾ Tilden, Soc. (2), 12, 630 (1874) — Girard und Fabst, Bull. (2), 30, 531 (1878).

⁴⁾ Über Nitrite primärer Basen siehe Wallach, Ann. 353, 318 (1907).

⁵⁾ A. W. Hofmann, Ann. 75, 362 (1850) — Linnemann, Ann. 144, 129 (1867).

Wenn auch in der Regel bei den primären Aminen die Reaktion normal verläuft, so entstehen doch manchmal neben dem primären Alkohol als Neben- oder Hauptprodukt sekundäre¹⁾ oder tertiäre²⁾ Alkohole, auch können bei carbocyclischen Verbindungen Ringweiterungen eintreten. Cyclopentylmethylamin $C_5H_9 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ liefert Cyclohexanol und daraus Cyclohexanon, Hexahydrobenzylamin gibt Suberon. Suberylmethylamin gibt Azelanketon. Siehe Demjanow, C 1903, I, 828, 1904, I, 1214 — Wallach, Ann 353, 318 (1907) — Nach K. Ges. Wiss., Göttingen 1907, S. 65 — Demjanow, B 40, 4393 (1907).

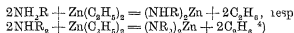
Die am Ringstickstoff heterocyclischer Komplexe haftende Amingruppe wird unter korrespondierenden Bedingungen als Stickoxydul abgespalten und durch ein Wasserstoffatom ersetzt. Bulow und Klemann, B 49, 4750 (1907).

Bildung von Diazosäureestern aus α -Aminofettsäureestern S. 799.

In Polypeptiden wird durch salpetrige Säure teilweise auch die Iminogruppe, vielleicht nach vorhergehender Hydrolyse, angegriffen³⁾.

12. Einwirkung von Zinkäthyl

Zinkäthyl reagiert sehr energisch mit primären und sekundären Aminen. Man arbeitet mit ätherischen Lösungen unter guter Kühlung. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:



13. Einwirkung von Schwefeltrioxyd

Während die aromatischen Basen hierbei Sulfosäuren liefern, nehmen die aliphatischen Amine unter Bildung von alkylierten Sulfaminsäuren Schwefeltrioxyd auf, es tritt also der Schwefelsäurerest im ersteren Falle mit dem Kohlenstoff, im letzteren Falle mit dem Stickstoff in Bindung. Hierdurch können aliphatische und aromatische Amine unterschieden werden (Beilstein und Wiegand)⁴⁾.

Analog wirkt Sulfurylchlorid (Behrend)⁵⁾.

Ueberführung der primären Amine in Nitrile. Dumas und Malagutti, Leblanc, Ann 64, 333 (1847) — Michaelis und Siebert, Ann 274, 312 (1893).

Weitere Reaktionen der primären Amine siehe S. 818 ff.

¹⁾ V. Meyer und Foister, B 9, 533 (1876) — V. Meyer, Barbieri und Forster, B 10, 132 (1877).

²⁾ Freund und Lünze, B 24, 2050 (1891) — Freund und Schönfeld, B 24, 3350 (1891).

³⁾ E. Fischer, Ann 340, 178 (1905) — Siehe auch Curtius und Thompson, B 39, 3405 (1906).

⁴⁾ Frankland, Phil. Mag. I 15 (1857) — Gal., Bull. (2), 39, 582 (1883).

⁵⁾ B 16, 1264 (1883).

⁶⁾ Ann 222, 118 (1883) — Franchimont, Rec 3, 417 (1884).

Reaktionen der Diamine siehe S 791 und 804 ff
 Einwirkung von Dimiobenzaldehyd Sachs und Brunetti,
 B 40, 3230 (1907)

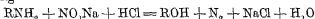
B Quantitative Bestimmung der primären Amingruppe

Bei der Bestimmung der primären Amingruppe hat man im allgemeinen verschiedene Methoden anzuwenden, je nachdem ein aliphatisches oder ein aromatisches Amin vorliegt

I. Bestimmung aliphatischer Amingruppen.

a) Mittels salpetriger Säure

Aliphatische Amine werden durch salpetrige Säure nach der Gleichung



unter Abgabe ihres Stickstoffs in Carbinolderivate verwandelt

Den so entwickelten Stickstoff quantitativ zu bestimmen, haben zuerst R Sachse und W Koimann¹⁾ unternommen, welche die Entwicklung des Stickstoffs in einer Stickoxydatmosphäre vornahmen, und dieses Gas dann durch Ferrosulfatlösung absorbierten

Viel bequemer ist folgendes

Verfahren von Hans Meyer²⁾

Die in 15 cm verdünnter Schwefelsäure oder n-Salzsäure (3 Mol) gelöste Substanz befindet sich in einem mit dreifach durchbohrtem Kork verschlossenen Kolbchen, oder noch besser in einem mit eingeschmolzener Capillare versehenen Fraktionierkolbchen, dessen Kork einen kleinen Scheidetrichter trägt. Das seitliche Rohr des Fraktionierkolbchens führt bis nahe an den Boden eines zweiten mit kalt gesättigter Ferrosulfatlösung gefüllten Kolbchens durch einen luftdicht schließenden Kork. Dieses zweite Fraktionierkolbchen wird mittels seines entsprechend gebogenen Ansatzrohres an einen Liebig'schen Kahlapparat angefügt, der mit einer 3proz., mit etwa 1 g Soda versetzten Kaliumpermanganatlösung³⁾ gefüllt ist.

Der Kahlapparat trägt ein Gasentbindungsrohr, welches, unter Quecksilber mündend, dazu bestimmt ist, in das Meßrohr gesteckt zu werden.

Letzteres wird zur Hälfte mit Kahlauge vom sp Gew 1.4, zur Hälfte mit Quecksilber gefüllt.

¹⁾ Landw Vers St 17, 95, 321 (1870) — Z anal 14, 380 (1875) — Kern, Landw Vers St 24 365 (1877) — Bohmer, Landw Vers St 29, 247 (1882) — Z anal 21, 212 (1882) — Siehe auch Campani, Gazz 17, 137 (1887) — Euler, Ann 330, 287 (1903)

²⁾ Anleitung z quant Best d org Atomgruppen, Springer, Berlin 1897, S 8, 2 Aufl 1904, S 129 — E Fischer, Ann 340, 177 (1905)

³⁾ Vielleicht noch besser 10—15 cm einer 12proz Salpetersäure, in welcher 10 g Chromsäure gelöst sind. Bohmer, Z anal 22, 23 (1883)

Durch den Apparat streicht ein langsamer Strom von Kohlendioxyd, das man nach F1 Blau¹⁾ völlig rein und luftfrei aus einer sehr konzentrierten Pottaschelösung vom sp Gew 1.45—1.5 durch Eintropfeln in 50proz Schwefelsäure (sp Gew 1.4) erhält.

Nachdem alle Luft aus dem Apparate vertrieben ist, setzt man das Meßrohr auf und läßt aus dem Scheidetrichter etwa 3 Mol Kaliumnitrit einfließen.

Die eintretende Stickstoffentwicklung wird ev durch Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützt und zur Vollendung der Reaktion schließlich noch mit verdünnter Schwefelsäure und Wasser nachgespült.

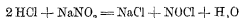
Das Rohr des Scheidetrichters ist am Ende ausgezogen und nach aufwärts gebogen. Es reicht bis unter das Niveau der Flüssigkeit und wird vor Beginn des Versuches mit destilliertem Wasser gefüllt.

Nach Beendigung der Reaktion wird noch 1 Stunde über Kalilauge, dann noch 12 Stunden über Ferrosulfatlösung stehen gelassen.

Methode von Staněk²⁾

Alle hier angeführten Modifikationen haben den gemeinsamen Nachteil, daß man mit freier salpetriger Säure operieren muß, die schon bei gewöhnlicher Temperatur rasch unter Entwicklung von Stickstoffoxyd zerfällt. Daß sich nun dabei eine ziemlich bedeutende Menge dieses Gases, 200—300 ccm, neben relativ geringen Mengen Stickstoff bildet, macht die Arbeit unbequem. Außerdem verläuft die Reaktion mit der salpetrigen Säure nicht immer vollkommen glatt, denn Staněk machte die Beobachtung, daß manchmal (besonders in Gegenwart starker Säuren) bis zu einem Drittel aller Aminosäuren der Reaktion entging.

Er benutzt daher zur Zerlegung der Aminosäuren eine Lösung, die durch Einwirkung von salpetrigsaurem Natrium auf rauchende Salzsäure etwa nach der Reaktionsgleichung



entsteht und im wesentlichen Nitrosylchlorid enthält.

Zur Darstellung des Reagens geht man folgendermaßen vor: Ein bestimmtes Volumen konz Salzsäure wird, in einem zylindrischen Glase abgemessen, mit einem Tropftrichter, dessen Rohre bis an den Boden reicht und zu einer feinen Spitze ausgezogen ist, abgeschlossen. In den Trichter gießt man $\frac{1}{5}$ Volumen der angewendeten Salzsäure an 40proz wässriger Lösung von salpetrigsaurem Natrium und läßt sie in die Säure tropfen. Es findet energische Gasentwicklung statt, und die Lösung färbt sich orangerot. Nach beendigter Reaktion gießt man die Flüssigkeit von dem abgeschiedenen Kochsalz ab und be-

¹⁾ Siehe S. 188.

²⁾ Z. physiol. 46, 263 (1905).

wahrt sie in einer gut verschließbaren Flasche. Die so bereitete Lösung ist ziemlich beständig, sie entwickelt in der Kälte nur sehr langsam Stickoxyd und läßt sich mehrere Tage lang aufbewahren, mit kaltem Wasser verdünnt, färbt sie sich grünlich, und das Stickoxyd entweicht. Mit einer gesättigten Kochsalzlösung läßt sie sich ohne Zersetzung verdünnen, man muß daher dafür sorgen, daß die Reaktionsflüssigkeit mit Kochsalz gesättigt ist.

Durch dieses Reagens werden die Ammosäuren glatt und rasch zerlegt, die Reaktion ist sicher in einer halben Stunde beendet. Bei der Reaktion entstehen nur geringe Mengen von Stickoxyd, in keinem Falle mehr als 40–50 ccm. Zur Ausführung der Bestimmung dient folgender Apparat (Fig. 218).

Der Zersetzungskolben a etwa 80 ccm fassend, ist mit einem eingeschlifften Glasstopfel, in dem zwei Rohren eingeschmolzen sind, verschlossen. Die eine Rohre b am oberen Ende dient zum Ableiten der Gase, die zweite c reicht bis zu zwei Dritteln der Höhe des Kolbens herab und ist mit einem doppeltgebohrten Hahn c' versehen, welcher es ermöglicht, einerseits die Verbindung mit einem Kippischen Kohlensäureapparate, andererseits mit dem Trichter d herzustellen. Die Rohre b ist mittels eines dickwandigen Kautschukschlauches mit der starkwandigen, nach unten gebogenen Rohre e verbunden, die zum Absorber g führt und mit einem seitlichen Hahn f versehen ist, der in ein mit Wasser gefülltes Becherglas mündet. In den Absorber g ist unten eine umgebogene Rohre h so eingeschmolzen, daß eine ringförmige Vertiefung entsteht, die mit Quecksilber gefüllt wird, das Ende der Rohre reicht in einen mit Lauge gefüllten Kolben. Der Absorber geht oben in eine enge Capillare über, welche mit der Burette verbunden ist. Diese ist mit Wasser gefüllt und unten zur Ausgleichung des Druckes durch einen Kautschukschlauch mit dem Gefaße k verbunden, k ist zur bequemen Handhabung an einer Schnur aufgehängt, die über Rollen läuft und mit einem Gegengewichte versehen ist. Durch Senken und Heben des Gefäßes wird das Gas in die Burette übergeführt. Die Burette ist mit einem Wassermantel versehen, in welchem ein Thermometer hängt. Der Zweigweghahn der Burette kommuniziert einerseits mit dem Absorber g, andererseits mit einem zweiten Absorber i, der mit etwa 300 ccm gesättigter Kaliumpermanganatlösung in ca. 10 proz. Alkalilauge gefüllt ist. Der Doppelweghahn des Absorbers erlaubt die Verbindung desselben mit der Burette (I) oder mit der Außenluft (II) oder auch der Burette mit der Luft (III).

Die Bestimmung der Ammosäuren wird folgendermaßen ausgeführt. In den Kolben a werden ca. 4–5 g Kochsalz und 25 ccm der Lösung, die 0.05–0.3 g Ammosäure enthält, eingeführt, der Kolben dann mittels des mit Vaselin ein wenig geschmierten Glasstopfels geschlossen und Kohlendioxyd durchgeleitet.

Nach dem Öffnen der Hähne c' und f läßt man ca. 5 Minuten Kohlendioxyd hindurchstreichen und prüft dann, ob schon alle Luft

sowohl aus der Aminosäure als auch aus dem Nitrosylchlorid abgespalten, entspricht die Hälfte des abgelesenen Volumens dem Stickstoff der Aminosäure

- b) Analyse von Salzen und Doppelsalzen, Acylierungsverfahren, siehe S 755 und 792

II. Bestimmung aromatischer Amingruppen.

Zur quantitativen Bestimmung der primären aromatischen Amingruppe dienen folgende Methoden

- 1 Titration der Salze,
- 2 Diazotierungsmethoden
 - a) Methode von Reverdün und De la Harpe,
 - b) Indirekte Methode,
 - c) Azomidmethode,
 - d) Sandmeyer-Gattermannsche Reaktion
- 3 Analyse von Salzen und Doppelsalzen,
- 4 Acylierungsverfahren

1 Titration der Salze

Nach Menschutkin¹⁾ lassen sich die Salze der Aminbasen mit Mineralsäuren in wässriger oder alkoholischer Lösung mit wässriger Kalilauge oder Barythydrat und Rosolsäure oder Phenolphthalein (Hantzsch Aminoazokörper) als Indikator ebenso titrieren, als ob bloß freie Säure vorhanden wäre

Amine der Fettreihe²⁾ titriert man in alkoholischer Lösung mit alkoholischer Lauge

Andererseits lassen sich auch viele Basen direkt mit Salzsäure titrieren, wenn man Methylorange oder Kongorot³⁾ als Indikator benutzt

Aminosäureester der Fettreihe, Biuretbase usw werden am besten mit Cochenille, dann mit Tropaeolin, weniger gut mit Äthylorange oder Lackmus titriert⁴⁾

Über Titration der Aminosäuren siehe S 555

Titration aliphatischer Diamine Berthelot, C r 129, 694 (1899) — Schuck, Diss Münster 1906, S 13 — Siehe auch S 885

¹⁾ B 16, 316 (1883) — Léger, Journ pharm chim (5), 6, 425 (1882) — Lunge, Dingt 251, 40 (1884) — Müller, Bull (3), 3, 605 (1890) — v Fechmann, B 27, 1693, Ann (1894) — Fulda, M 23, 919 (1902) — Hantzsch, B 41, 1177 (1908)

²⁾ Menschutkin und Dybowski, Russ 29, 340 (1897)

³⁾ Julius, Die chemische Industrie, 9, 109 (1888) — Strache und Jitzner, M 14, 37 (1893) — Astruc, C r 129, 1021 (1899) — Grimaldi, Staz sperim agar ital 35, 738 (1902)

⁴⁾ Curtius, B 37, 1286 (1904)

2 Methoden, welche auf der Diazotierung der Amingruppe beruhen

a) Überführung der Base in einen Azofarbstoff ¹⁾ (Reveidin und De la Haïpe) ²⁾

Zur Bestimmung der Base, z. B. Anilin, lost man 0.7—0.8 g in 3 ccm Salzsäure auf und verdünnt mit Wasser unter Zusatz von etwas Eis auf 100 ccm.

Andereiseits bereitet man eine titrierte Lösung von R-Salz (dem Natriumsalze der β -Naphthol- α -Disulfosäure), welche davon in 1 Liter eine mit ungefähr 10 g Naphthol äquivalente Menge enthält. Man fügt nun zu der Lösung der Base, welche auf 0° gehalten wird, so viel Natriumnitrit, als dem Anilin entspricht, und gießt nach und nach das Reaktionsprodukt in eine abgemessene, mit einem Überschuß von Natriumcarbonat versetzte Menge von R-Salzlösung.

Der gebildete Farbstoff wird mit Kochsalz gefällt, filtriert und das Filtrat durch Hinzutügen von Diazobenzolösung, resp. R-Salz auf einen Überschuß des einen oder anderen dieser Körper geprüft.

Durch wiederholte Versuche stellt man das Volumen R-Salzlösung fest, welches nötig ist, das aus der Anilinslösung entstandene Diazobenzol zu binden.

Die Resultate sind ein wenig zu hoch, da durch die Kochsalzlösung auch etwas R-Salz ausgefällt wird.

R. Hirsch ³⁾ hat Anilin, Ortho- und Paratoluidin, Metaxylin und Sulfanilsäure mit Schafferschem Salz (naphtholsulfosaurem Natrium) in der Art kombiniert, daß er zu der mit einigen Tropfen Ammoniak und Kochsalz versetzten gemessenen Naphtholösung so lange frisch bereitete Diazolösung aus einer Burette zufließen ließ, als noch eine Vermehrung des sofort ausfallenden Farbstoffes eintrat.

Man läßt zweckmäßigerweise von Zeit zu Zeit einen Tropfen der Naphtholösung auf Fliesspapier gegen einen Tropfen der Diazoverbindung auslaufen und beobachtet, ob an der Berührungsstelle Rotfärbung erfolgt, aus der Intensität derselben ist ein Schluß auf die Menge des noch unverbundenen Naphthols zulässig. Ist dieselbe sehr gering, so tritt die Rotfärbung nicht mehr am Rande, sondern im Innern des ausgelaufenen Tropfens auf. Wird eine leicht lösliche Verbindung gebildet, z. B. das aus Sulfanilsäure entstehende Produkt, so bringt man auf das Filtropapier, das zur Tupfelprobe dient, ein Häufchen Kochsalz, auf welches man die Lösung aufzutropfen läßt.

¹⁾ Siehe hierzu auch Seite 470 ff. — Dynamik der Bildung der Azofarbstoffe H. Goldschmidt und Meitz, B. 30, 670 (1897) — Goldschmidt und Buß, B. 30, 2075 (1897) — Goldschmidt und Bürkle, B. 32, 355 (1899) — Goldschmidt und Keppeler, B. 33, 893 (1900) — Goldschmidt und Keller, B. 35, 3534 (1902).

²⁾ Ch. Ztg. 13, 387, 407 (1889) — B. 22, 1004 (1889).

³⁾ B. 24, 324 (1891).

b) Indirekte Methode

Diese in der Fabrikspraxis viel geübte Methode bildet eine Umkehrung der volumetrischen Methode zur Bestimmung der salpetrigen Säure nach A G Green und S Rideal¹⁾

Die Base wird mit ihrem dreifachen Gewichte Salzsäure übergossen und mit so viel Wasser in Lösung gebracht, daß die Flüssigkeit etwa $\frac{1}{100}$ — $\frac{1}{10}$ Grammaquivalent der Base enthält

Diese durch einige Eisstückchen auf 0° gehaltene Lösung wird nun durch eine ca $\frac{1}{10}$ -Nitritlösung, welche man langsam aufgießt, diazotiert und von Zeit zu Zeit eine Tupfelprobe mit Jodkaliumstärkekleisterpapier gemacht

An der eintretenden bleibenden Blaufärbung des Papiers wird das Ende der Titration erkannt

Zur Titerstellung der Nitritlösung lösen L P Kinnicutt und J U Nef²⁾ das Nitrit in 300 Teilen kalten Wassers und fügen zu dieser Lösung nach und nach $\frac{1}{10}$ -Normalchamäleonlösung, bis die Flüssigkeit eine deutliche, bleibend rote Färbung zeigt

Man versetzt dann mit 2—3 Tropfen verdünnter Schwefelsäure und hierauf sogleich mit einem Überschuß von übermangansaurem Kalium. Die tiefrote Flüssigkeit wird nun mit Schwefelsäure stark angesäuert, zum Kochen erhitzt und der Überschuß an Chamäleonlösung mit $\frac{1}{10}$ -Oxalsäure zurücktitriert

Ebensogut kann man die Nitritlösung auf reines sulfamilsaures Natrium, Anthranilsäure oder Paratoluidin einstellen

Das sulfamilsaure Natrium enthält 2 Mol Krystallwasser

Nach diesem Verfahren lassen sich auch die Mono- und Diaminodiazylarsinsäuren haarscharf titrieren³⁾

c) Azomidmethode (Meldola und Hawkins⁴⁾)

Die Autoren empfehlen zur Bestimmung der Anzahl der NH_2 -Gruppen in organischen Basen, namentlich wenn die Amingruppen sich in verschiedenen Kernen befinden, die Darstellung der Azomide nach Griebischer Methode⁵⁾ (Einwirkung von Ammoniak auf die Diazoperbromide)

Der hohe Stickstoffgehalt dieser Derivate ist sehr geeignet, die Zahl der diazotierbaren Gruppen erkennen zu lassen

Über Darstellung von Azomiden nach Grieb siehe Nolting Grandmougin und O Michel⁶⁾, sowie Curtius und Dedichen⁷⁾

¹⁾ Ch News 49, 173 (1884) — Siehe auch S 474

²⁾ Ann 5, 388 (1886) — Z anal 25 223 (1886)

³⁾ Benda, B 41, 2368 Ann (1908)

⁴⁾ Ch News 66, 33 (1892)

⁵⁾ Ann 137, 65 (1886)

⁶⁾ B 25, 3328 (1892)

⁷⁾ J pr (2), 50, 250 (1894)

d) Sandmeyer¹⁾-Gattermannsche²⁾ Reaktion

Die Ueberführung der primären Amingruppe in die Diazogruppe und der Einsetz des Stickstoffs durch Chlor empfiehlt sich oft zur quantitativen Bestimmung des Amins

Zur Darstellung der Chlorprodukte werden in der Regel die Diazoverbindungen gar nicht isoliert, sondern die Reaktion in einem Zuge durchgeführt

Beispielsweise werden 4 g Metantrioamin³⁾ mit 7 g konzentrierter Salzsäure (sp Gew 1.17) in 100 g Wasser gelöst und mit 20 g einer 10proz Kupferchlorur-Lösung in einem Kolben mit Rückflußrohr fast zum Sieden erhitzt und unter starkem Schütteln eine Lösung von 25 g Natriumnitrit in 20 g Wasser aus einem Scheidetrichter tropfenweise zugesetzt. Jeder Tropfen verursacht beim Zusammen-treffen mit obiger Mischung eine starke Stickstoffentwicklung und zugleich scheidet sich ein schweres braunes Öl ab, das durch Eis zum Erstarren gebracht wird. Man reinigt es durch Destillation.

Gewöhnlich lassen sich die gebildeten Produkte mit Wasserdampf übertreiben, sonst reinigt man sie aus Äther oder Benzol.

Mittels dieser ursprünglichen Sandmeyerschen Methode⁴⁾ lassen sich auch Diamine, die gar nicht normal diazotierbar sind, leicht in die Chlorprodukte verwandeln.

Zur

Darstellung der Kupferchlorur-Lösung

werden 25 Teile kristallisierten Kupfersulfats mit 12 Teilen wasserfreiem Kochsalz und 50 Teilen Wasser zum Sieden erhitzt, bis sich alles umgesetzt hat (ein Teil des gebildeten Glaubersalzes scheidet sich als Pulver ab), dann 100 Teile konzentrierte Salzsäure und 13 Teile Kupfer-spanen zugesetzt und in einem Kolben mit lose aufgesetztem Pfropfen so lange gekocht, bis Entfärbung der Lösung eintritt. Nun setzt man noch so viel konzentrierte Salzsäure zu, daß alles zusammen 203.6 Gewichtsteile ausmacht. Da vom zugesetzten Kupfer nur 6.4 Teile in Lösung gehen, hat man also im ganzen 197 Teile einer Lösung, welche $\frac{1}{10}$ Molekulargewicht wasserfreies Kupferchlorur enthält.

In einer mit Kohlendioxid gefüllten verschlossenen Flasche ist die filtrierte Lösung sehr lange haltbar (Feitler⁵⁾).

Gattermann⁶⁾ empfiehlt, statt des Oxydsalzes Kupferpulver anzuwenden, wodurch die Reaktion schon in der Kälte verläuft und die Ausbeuten sich zum Teile günstiger gestalten.

¹⁾ B 17, 1633 (1884), 23, 1880 (1890)

²⁾ B 23, 1218 (1890), 25, 1091, Anm (1892)

³⁾ B 17, 2650 (1884)

⁴⁾ Siehe auch Eidmann, Ann 272, 144 (1893)

⁵⁾ J pr (2), 4, 68 (1871)

⁶⁾ B 23, 1218 (1890)

Darstellung des Kupferpulvers¹⁾

In eine kalt gesättigte Kupfersulfatlösung wird durch ein feines Sieb Zinkstaub eingestreut, bis die Flüssigkeit nur mehr schwach blau gefärbt ist.

Nach wiederholtem Dekantieren mit großen Wassermengen entfernt man die letzten Spuren Zink durch Digestion mit sehr verdünnter Salzsäure, saugt das Kupferpulver ab und wäscht bis zur neutralen Reaktion mit Wasser aus.

Man hebt das Kupferpulver in Form einer feuchten Paste in einem gut schließenden Gefäße auf.

Statt dieses Kupferpulvers wird wohl stets die von Ullmann empfohlene kauthe Kupferbronze²⁾ verwendet werden können.

Beispielsweise diazotiert man 31 g Anilin, das mit 30 g 40proz. Salzsäure und 15 ccm Wasser angerührt ist, durch eine gesättigte wässrige Lösung von 23 g Natriumnitrit, welches in die durch Eis auf 0° gebrachte Lösung, am besten unter Anwendung einer Turbine, rasch einfließen gelassen wird. Die Diazotierung ist in einer Minute beendet.

Die Diazolösung wird nun unter Rühren allmählich mit 4 g Kupferpulver versetzt. Nach $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stunde ist die Reaktion zu Ende, was man daran erkennt, daß das fein verteilte Metall nicht mehr durch die Stickstoffblasen an die Oberfläche der Flüssigkeit geföhrt wird. Das entstandene Chlorbenzol wird mit Wasserdampf übergetrieben.

Votoček und Zenisek haben³⁾ eine von Vesely⁴⁾ sehr empfohlene Modifikation der Sandmeyer-Gattermannschen Reaktion angegeben, die aus folgendem Beispiele ersichtlich wird.

5 g pulverisiertes Nitronaphthylamin wurden in einem Becherglase mit 20 ccm Salzsäure (sp. Gew. 1.18) versetzt, mit 50 ccm Wasser verdünnt und unter Kühlung mit Eis mit einer Lösung von 17 g Natriumnitrit behandelt. Hierauf wurden zu der klaren Diazolösung 5 g Kupferchlorid, gelöst in 10 ccm Wasser, zugesetzt und mit Hilfe von zwei Kupferplatten, die als Elektroden dienten, ein Strom von 4—5 Amp. Stromstärke und 2—3 Volt Spannung 25 Minuten lang hindurchgeleitet. Die ausgeschiedene hellgelbe Kristallmasse wurde mit Wasserdampf überdestilliert, das Destillat mit Äther extrahiert und der Äther abgedunstet.

Ersatz der Diazogruppe durch Hydroxyl beim Erhitzen mit Kupfersulfatlösung (D. R. P. 167211 (1906)).

Da nach A. Cavazzini⁵⁾ Kupferchlorid durch unterphosphorige

¹⁾ B. 23, 1218 (1890).

²⁾ Ann. 332, 38 (1904).

³⁾ Z. El. 5, 485 (1899) — Votoček und Šebor, Sitr. boh. Ges. d. Wiss., Prag 1901.

⁴⁾ B. 38, 137 (1905).

⁵⁾ Gazz. 16, 167 (1886).

Säure zu Chlorür reduziert wird, kann man auch den Einsatz der Aminogruppe durch Chlor unter Anwendung einer salzsauren Kupfersulfatlösung welche mit Natriumhypophosphit versetzt wird, mit gutem Erfolg durchführen. Das Verfahren rührt von A. Angeli¹⁾ her.

Tobias²⁾ verwendet Kupferoxydul und Salzsäure, und nach Pind'homme und Rabaut³⁾ kann man sogar die Darstellung der Diazokörper ganz umgehen, indem man die Nitrate der Basen in wässriger Lösung in eine kochende salzsaure, 25proz Kupferchlorurlösung einfließen läßt.

Bemerkungen zur vorstehenden Methode

Im allgemeinen lassen sich die aromatischen primären Monoaminbasen, deren Salze in Wasser leicht löslich sind, in stark saurer Lösung durch Zugabe der molekularen Menge in Wasser gelösten Natriumnitrits fast momentan diazotieren^{4) 5)}

Schwer lösliche Salze, wie Benzidinsulfat, Aminosäuren usw., erfordern eine mehrestündige Einwirkungsdauer, das gleiche gilt von den in Wasser meist sehr schwer löslichen Aminosulfosäuren, wie Sulfanilsäure und Naphthionsäure.

Behufs feinerer Verteilung in Wasser werden dieselben stets aus ihrer alkalischen Lösung durch Säuren abgeschieden und dann direkt der Einwirkung der molekularen Menge von Natriumnitrit bei Gegenwart von $2\frac{1}{2}$ —3 Äquivalenten verdünnter Salzsäure (3 Teile Salzsäure von 30 Proz. und 8 Teile Wasser) ausgesetzt. Nach mehrestündigem Stehen in der Kälte ist auch hier die Umsetzung eine vollständige und quantitative.

Man kann auch stets mit überschüssigem Nitrit diazotieren und den Überschuß an salpetriger Säure durch einen Luftstrom austreiben⁷⁾.

Diazotieren mit Amylnitrit und Eisessig. Hantzsch und Jochem, B 34, 3338 (1901) — Kaufler, B 37, 60 (1904).

Natriumnitrit wird gegenwärtig fast chemisch rein (98 Proz.) in den Handel gebracht. Man kann den Gehalt desselben bestimmen (S 782) oder während der Diazotierung selbst den Reaktionsverlauf durch Tupfelproben mit Jodkaliumstärkepapper, welches den geringsten Überschuß an freier salpetriger Säure durch Blaufärbung anzeigt, verfolgen. In der Regel reicht man indessen aus, wenn man bei der Berechnung des erforderlichen Nitrits an Stelle des richtigen Molekulargewichts für NaNO_2 (69) die Zahl 72 benutzt.

¹⁾ Gazz. 21, 2, 258 (1891)

²⁾ B 23 1630 (1890)

³⁾ Bull. (3), 7, 223 (1892)

⁴⁾ Friedländer, Fortschr. I, 542

⁵⁾ M u J II, 279

⁶⁾ Nietzki, B 17, 1350 (1884)

⁷⁾ Gomberg und Cone, B 39, 3281 (1906)

Will man genau berechnete Mengen von salpetriger Säure anwenden, so benutzt man gewogene Mengen Bariumnitrit und Normal-schwefelsäure. Siehe Neuberg und Ascher, Bioch 5, 451 (1907)

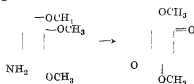
Sehr wichtig ist es, die Säuremenge beim Diazotieren nicht zu gering zu bemessen (mindestens $2\frac{1}{2}$ Äquivalente Salzsäure pro Aminogruppe) und die Temperatur nicht zu hoch (nicht über 10°) steigen zu lassen, falls nicht besondere Umstände erfordern, bei etwas erhöhter Temperatur zu arbeiten

Schwach basische Aminokörper, welche keine wasserbestandigen Salze bilden, erfordern eine etwas andere Art des Arbeitens. Zur Diazotierung von Aminoazobenzol z. B. verreibt man dasselbe mit Wasser zu einem dünnen Brei, in den man die äquivalente Menge Natriumnitrit einrührt, und kühlt durch Zusatz von wenig Eis etwas ab, fugt man nun auf einmal $2\frac{1}{2}$ Mol wässrige Salzsäure hinzu, so erhält man eine klare Lösung des Benzolazo Diazobenzolchlorids

Über Diazotieren von Dinitroamidsäuren und verwandten Verbindungen (wobei oft eine Nitrogruppe abgespalten wird) siehe Meldola und Stephans, Soc 89 923 (1906), 91, 1474 (1907)

Das p-Amino- α -Bromchinolin geht bei der Sandmeyer'schen Reaktion durch Brom austausch in p- α -Dichlorchinolin über ¹⁾

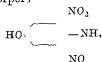
Chinonbildung nach dem Schema



Schuler, Arch 245, 269 (1907)

Bei der Chrysamsäure ist die Diazotierung nur in der Siedehitze durchführbar ²⁾ Andere Substanzen erfordern die Einwirkung des Sonnenlichtes ³⁾ oder Diazotieren unter Druck ⁴⁾

Diazotierung des Körpers



mittels konzentrierter Schwefelsäure Reverdin und Dresel, B 38, 1595 (1905)

Unter Umständen tritt die Diazogruppe mit anderen im Molekül vorhandenen Resten in Wechselwirkung

¹⁾ Schweisthal, Diss, Freiburg 1905, S. 8

²⁾ Jackson und Ittner, Am 19 17 (1897)

³⁾ Orton, Coates und Burdett, Proc 21, 168 (1905)

⁴⁾ D. R. P. 143450 (1903)

Man kann dabei folgende Arten von Verbindungen unterscheiden¹⁾

1 Innere Diazoniumsalze

Hierher gehören namentlich die Diazosulfonylsulfonien, z B die p-Diazobenzolsulfonsäure²⁾



und die analogen Verbindungen aus diazotierten Aminosäuren, z B die Diazobenzoensäuren. Auch die aus negativ substituierten (o- und p-)Aminophenolen hervorgehenden Diazosulfonyde, z B



sind hier anzureihen.

Basen sprengen diese Ringe, und es entsteht ein normal reagierendes Diazokörper



2 Ringbildung mit Ortho- und Perisubstituenten Anhydroverbindungen

Beispiele

a) Azimidoverbindungen, z B



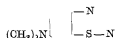
Diese Substanzen gleichen in ihrem Verhalten den Diazokörpern durchaus nicht, können z B unersetzt (bei weit über 300° liegenden Temperaturen) destilliert werden³⁾ und lassen nicht unter Stickstoffaustritt die Diazogruppe durch andere Reste ersetzen

¹⁾ Siehe hierzu auch Morgan und Micklethwait, Soc 98, 602 (1908)

²⁾ Richtiger wäre für derartige Verbindungen nach Armstrong und Robertson, Soc 87, 1282 (1905) die Bezeichnung als Benzoldiazoniumsulfonat

³⁾ Ladenburg, B 9, 220 (1876)

b) Diazosulfide, z. B. Diazothodimethylamin

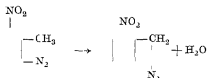


Die Diazosulfide entstehen allgemein bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf o-Aminomecaptane¹⁾

Sie entwickeln beim Kochen mit Säuren oder Alkalen keinen Stickstoff, selbst nicht beim Erhitzen unter Druck bis gegen 200°, können im Vakuum unersetzt destilliert werden und sind z. T. mit Wasserdämpfen flüchtig

c) Indazole

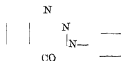
Orthomethylerte Amine, welche im Kern noch Nitrogruppen oder Brom enthalten, gehen nach Nolting²⁾ beim Verkochen in saurer Lösung in Indazole über



Über Indazolbildung auch aus nicht weiter substituierten o-methylerten Anilinen (in neutraler oder alkalischer Lösung) siehe Bamberger, Ann 305, 289 (1899) — Jacobson und Huber, B 41, 660 (1908)

d) Phentriazone

Diese Substanzen entstehen beim Diazotieren von in Orthostellung amidierten primären oder sekundären Säureamiden. Die einfachsten Phentriazone,³⁾ wie das o-Benzazimid und seine n-Alkyl-derivate zerfallen beim Erhitzen mit Alkalen unter Bildung von Anthranilsäure, beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure auf 110–120° entsteht neben Stickstoff und Ammoniak (Methylamin) im wesentlichen Chloresäure. Die aus der Diazotierung von n-arylierten o-Aminobenzamiden hervorgehenden Triazone, wie das n-Phenylphentriazon



und seine Homologen⁴⁾ werden durch konzentrierte Salzsäure bei höherer Temperatur in gleichem Sinne (unter Bildung von Chlor-

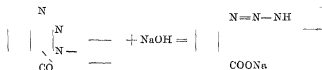
¹⁾ Jacobson, Ann 277, 214 (1893)

²⁾ B 37, 2556 (1904)

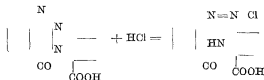
³⁾ Weddige, J pr (2), 85, 262 (1887) — Finger, J pr (2), 37, 432, 438 (1888)

⁴⁾ Mehner, J pr (2), 63, 269 (1901)

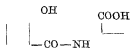
säure) zersetzt, beim Erhitzen mit Alkalien aber entsteht diazoaminobenzol-o-carbonsaures Salz



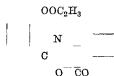
Es ist nun sehr interessant, zu beobachten,¹⁾ wie der Eintritt des Carboxyls in Orthostellung die Stabilitätsverhältnisse des Triazonringes beeinflusst die Festigkeit der Carbonyl-Stickstoffbindung wird erhöht und der Zusammenhalt zwischen dem doppelt gebundenen und dem einfach gebundenen Stickstoff gelockert, so daß nunmehr bei der Ringsprengung durch Säuren Bildung einer Diazoverbindung erfolgt



Diese Aufspaltung erfolgt rasch beim Kochen des Triazonderivates mit verdünnter Mineralsäure. Erhitzt man weiter, so wird elementarer Stickstoff abgespalten, und es entsteht ein Säurederivat



das mit Essigsäureanhydrid einen Körper der Formel



liefert

Kocht man aber das Triazon bei Gegenwart eines Reduktionsmittels (Titanchlorur), so wird Benzoylanthranilsäure gebildet

Erhitzt man das Triazon bei Gegenwart einesamins (α -Naphthylamin) oder Phenols (β -Naphthol, Schaffersche oder R. Säure), so wird der Diazorest im status nascens fixiert, und es tritt Bildung eines Farbstoffes ein

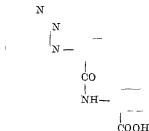
¹⁾ Hans Meyer, Festschr. f. Ad. Lieben, 1906, S. 471 — Ann. 351, 271 (1907)

Wir haben hier das sehr merkwürdige und bisher ohne Analogie dastehende Phänomen der Kuppelung von Phenolen mit einem Diazokörper in stark mineralaurer, heißer Lösung.

Wie nicht anders zu erwarten, kann natürlich diese Azofarbstoffbildung nur mit rasch kuppelnden Phenolen erfolgen, da Entstehungs- und Zersetzungstemperatur des Diazokörpers zusammen fallen. Kocht man also z. B. das Triazon bei Gegenwart von G-Säure, so tritt durchaus keine Färbung auf, und der gesamte Diazostickstoff entweicht.

Die Aufspaltung des Triazonringes findet übrigens auch bei schwächerer Konzentration der Wasserstoffionen statt, denn beim Kochen mit Eisessig und β -Naphthol kuppelt die Substanz ebenfalls, nur viel langsamer.

Ganz anders als das Derivat der Anthranoylanthranilsäure verhält sich das Produkt der Einwirkung salpetriger Säure auf Dianthranoylanthranilsäure. Man sieht hierbei deutlich, daß die unmittelbare Nähe des Carboxyls in dem *n*-(Phenylanthrocarbonsäure-)phen- β -triazon die leichte Aufspaltbarkeit des Triazonringes bedingt. Der Körper



ähmt in seinem Verhalten vielmehr dem nicht substituierten Triazon, indem er beim Kochen mit Säuren nicht angegriffen wird und auch mit β -Naphthol nur sehr träge reagiert.

In manchen seltenen Fällen läßt sich überhaupt keine Diazotierung erzwingen, so beim Paradichloranilin



welches nur ein — abnormal reagierendes — Diazoaminoprodukt liefert,¹⁾ bei *o*-Nitroanilinen,²⁾ nitrierten Diaminen³⁾ und Dibromanthranilsäure⁴⁾

¹⁾ Schlieper, B 26, 2470 (1893) — Zettl, B 26, 2171 (1893)

²⁾ Claus und Beyer, Ann 266, 224 (1891)

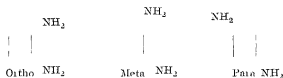
³⁾ Bulow, B 29, 2284 (1896)

⁴⁾ Bogert und Hard, Am Soc 25, 933 (1903)



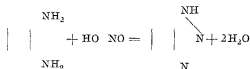
Weiteres über sterische Behandlung der Diazotierung siehe Schmidt und Schall, B 38, 3769 (1905)

Verhalten der Diamine gegen salpetrige Säure Von den drei Klassen aromatischer Diamine



liefern mit salpetriger Säure nur die Paraverbindungen normale Diazotierungsprodukte¹⁾

Die Orthodiamine²⁾ kondensieren sich nach der Gleichung



zu Azimiden

Die Metadiamine³⁾ endlich können zwar, namentlich in Form ihrer Sulfosäuren [D R P 152879 (1904) — Chem Ztschr 3, 753 (1904)] auch in Bi-Diazoverbindungen übergeführt werden, wenn man darauf sieht, daß die salpetrige Säure stets in sehr großem Überschuß und in Gegenwart von sehr viel Salzsäure mit sehr kleinen Mengen des Diamins zusammentrifft (Caro, Grieb⁴⁾), wenn man aber in üblicher Weise diazotiert, so entstehen braune Farbstoffe (Aminoazokörper) durch Zusammentritt mehrerer Moleküle des Metadiamins⁵⁾ (Vesuviumreaktion)

Diese Reaktion versagt bei p-substituierten Metadiaminen (Witt⁶⁾)

¹⁾ Nietzki, B 12, 2238 (1870), 17, 1350 (1884) — Grieb, B 17, 607 (1884), 19, 319 (1896)

²⁾ Ladenburg, B 9, 219 (1876) 17, 147 (1884)

³⁾ Direkte Nitrosierung von m-Phenylendiamin Täubner und Walden, B 38, 2116 (1900)

⁴⁾ B 19, 317 (1886) — Lees und Thorpe, Soc 91, 1288 (1907)

⁵⁾ Grieb und Caro, Ztschr Ch 1867, 278 — Ladenburg, B 9, 222 (1876) — Grieb, B 11, 624 (1878) — Prieße und Tiemann, B 11, 627 (1878) — Williams, B 14 1015 (1881)

⁶⁾ Witt, B 21, 2420 (1888) — Solke Diamine sind dafür leicht diazotierbar Heller Diss., Marburg 1904, S 25, 58 — Reißert und Heller, B 37, 4307 (1904)

Verhalten der Amine der Pyridinreihe gegen salpetrige Säure¹⁾

Die α - und γ -Aminopyridine (Chinolone) lassen sich, in verdünnten Säuren gelöst, überhaupt nicht diazotieren. Vielmehr wirkt salpetrige Säure in solchen Lösungen gar nicht ein. Dagegen lassen sich alle bisher untersuchten Verbindungen der genannten Art in konzentrierter Schwefelsäure glatt diazotieren. Nur läßt sich die Diazoverbindung nicht fassen. Gießt man die schwefelsaure Lösung auf Eis, so entwickelt sich sofort Stickstoff, und man erhält quantitativ die entsprechende Oxyverbindung. In einzelnen Fällen wurde festgestellt, daß sich beim Eingießen der Diazolösung in Äthylalkohol ganz analog die Äthoxyverbindung, beim Eingießen in konzentrierte Salzsäurelösung die Chlorverbindung bildet. Einige der untersuchten Aminopyridine reagieren auch in konzentrierter salzsaurer Lösung mit Nitraten. Es wird dann bei Zusatz des Nitrats sofort Stickstoff entwickelt und die Aminogruppe glatt durch Chlor ersetzt.

Die Diazoverbindungen aus den α - und γ -Aminopyridinen zeigen sonach schon in der Kälte diejenigen Reaktionen, welche die aromatischen Diazoverbindungen erst beim Kochen der Lösungen eingehen. Nur verlaufen die Reaktionen dort völlig glatt, während sie in der aromatischen Reihe häufig nur als Nebenreaktionen auftreten.

Gegen Amylnitrit verhalten sich die Aminopyridine auch bei Siedehitze völlig indifferent.

Die β -Aminopyridine dagegen lassen sich auch bei Anwendung verdünnter Mineralsäure ganz glatt diazotieren und in Azofarbstoffe verwandeln, und ebenso verhält sich das einzige bekannte Diamin, das $\beta\beta'$ -Diamino $\alpha\alpha'$ -lutidin²⁾.

Über das Verhalten der Aminopyridincarbonsäuren siehe S. 803.

Umsetzungsgeschwindigkeit der primären aliphatischen Amine mit Bromallyl in Abhängigkeit von deren Struktur. Menschutkin, B. 30, 2775 (1897).

3. Analyse von Salzen und Doppelsalzen

Unter den einfachen Salzen der organischen Basen sind, außer den vielfach verwendeten Chlor-, Brom- und Jodhydraten, Nitraten und Sulfaten, namentlich die ferrocyanwasserstoffsäuren Salze, die Chromate, Oxalate, Rhodanate,³⁾ Pikrate und Pikrolonate für die Analyse von Wichtigkeit.

Von den Basen der Pyridinreihe, welche außer dem Stickstoffatom des Pyridinringes noch eine weitere basische Gruppe enthalten, geben nur diejenigen zweisäurige Salze, welche den Ammoniakrest in β -Stellung enthalten

¹⁾ Marchwald, B. 27, 1317 (1894) — Wenzel, M. 15, 458 (1894) — Claus und Howitz, J. pr. (2), 50, 238 (1894) — Mohr, B. 31, 2495 (1898).

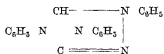
²⁾ Mohr, B. 33, 1120 (1900).

³⁾ Müller, Apoth.-Ztg. 1895, 450 — D. R. P. 80768 (1893) — D. R. P. 86251 (1898) — Beigh, Arch. 242, 421 (1904).

Man fällt die Salze der Basen mit den Halogenwasserstoffsäuren oftmals¹⁾ durch Einleiten der betreffenden gasförmigen Säure in die Lösung der Base in trockenem Äther, Chloroform oder Benzol²⁾ Analog kann man Nitrate³⁾ und Sulfate⁴⁾ isolieren

Die gut kristallisierenden Nitrate lassen sich auch oftmals durch doppelte Umsetzung aus den Chlorhydraten mittels Silbernitrat gewinnen

Analyse der Nitrate mittels Nitron⁵⁾



Man löst die ca 0,1 g Salpetersäure enthaltende Substanz in 80–100 cm Wasser, fügt 10 Tropfen verdünnte Schwefelsäure hinzu, erwärmt nahe zum Sieden und setzt 10–12 cm 10proz Nitronlösung in 5proz Essigsäure hinzu. Man läßt zwei Stunden in Eiswasser stehen, saugt ab, spült mit dem Filtrate und dann mit 10 bis 12 cm Eiswasser nach. Man trocknet eine Stunde bei 110°

Das gefundene Gewicht an Nitronnitrat $\times \frac{63}{375}$ ergibt die Menge der vorhandenen Salpetersäure

Collins fand⁶⁾ die Löslichkeit des „Nitron“-Nitrats gleich 0,45 Proz vom Gewichte desselben, entsprechend 0,064 Proz N_2O_5 , beim Auswaschen mit eiskaltem Wasser (10 cm). Bei 20° C war dieselbe doppelt so groß, ebenso ist die Zeitdauer, während welcher das Waschwasser mit dem Niederschlage in Berührung steht, von großem Einfluß. Das Auswaschen ist deshalb stets im Gooch-tiegel vorzunehmen.

Aus dem Nitrat läßt sich das Nitron regenerieren, indem man das Salz mit Ammoniak schüttelt und mit Chloroform aufnimmt. Das Präparat wird von E. Merck, Darmstadt, geliefert.

Bestimmung von Pikrinsäure mittels Nitron. Utz, Z. anal. 47, 142 (1908).

Durch

Pikrinsäure⁷⁾

werden nicht nur Basen, sondern auch Phenole, Kohlenwasserstoffe usw. gefällt.

¹⁾ Hofmann, B. 7, 527 (1874).

²⁾ Grunhagen, Ann. 256, 290 (1890).

³⁾ Liebermann und Cybalski, B. 28, 579 (1895).

⁴⁾ Bernthsen, B. 16, 2235 (1883).

⁵⁾ Busch, B. 38, 861 (1905). — Guthrie, Z. anal. 18, 490 (1905). — E. Fischer und Suzuki, B. 38, 4173 (1905). — Unterz. ab. Ammonsauren 456 (1906). — Tschugaeff und Surenjan, B. 40, 183 (1907). — Feist, Habil. Schrift, Breslau 1907, S. 87.

⁶⁾ Analyst 32, 349 (1907).

⁷⁾ Delépine, Bull. (3), 15, 53 (1896). — E. Fischer, B. 34, 454 (1901). — Baeyer und Villiger, B. 37, 2872 (1904).

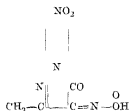
Mit Alkohol kann man ca 6proz Pikrinsäurelösungen machen. Essigester nimmt viel mehr auf. Die Pikrate pflegen dagegen in Essigester schwerer löslich zu sein als in Alkohol¹⁾

F. W. Kuster hat eine quantitative Bestimmungsmethode für diesergestalt isolierbare Substanzen angegeben²⁾

Die zu untersuchende, in möglichst wenig Wasser oder Alkohol gelöste Substanz kommt mit einer abgemessenen Menge überschüssiger Pikrinsäure von bekanntem Gehalte (eine bei Zimmertemperatur gesättigte Lösung ist ungefähr $\frac{1}{20}$ normal) in eine Stopselflasche. Man läßt zur Vollendung der alsbald eintretenden Fällung unter zeitweisem Umschütteln längere Zeit stehen, filtriert und titriert im Filtrate die überschüssige Pikrinsäure mit Lakmoid (von Kahlbaum) als Indikator und Barythydiat. Der Farbenumschlag von braunlichgelb in grün ist sehr augenfällig.

Man kann auch die Pikrinsäure in Pikraten durch Titration mit Titanchlorid bestimmen (Sinnat³⁾)

Pikrolonsäure (1 p-Nitrophenyl-3-methyl-4-isonitro-5-pyrazolon⁴⁾)



wird zur Charakterisierung von Basen (namentlich der Fettreihe) und von Alkaloiden⁵⁾ empfohlen⁶⁾. Die Pikrolonate sind schwer lösliche, gut kristallisierende, gelb bis rot gefärbte Salze, die beim Erhitzen verpuffen oder sich sturmisch zersetzen.

¹⁾ G. Happe, Diss. München 1903, S. 13.

²⁾ B. 27, 1101 (1894). — Hier ist diese Methode bloß in der für die Analyse von Basen geeigneten Form wiedergegeben.

³⁾ Proc. 21, 297 (1905). — Knecht und Hilbert, B. 40, 3819 (1907). — Lotte Weil, M. 29, (1908). — Siehe S. 922.

⁴⁾ Vgl. Zeine, Diss., Jena 1906, S. 8, 12.

⁵⁾ Matthes a. a. O. und Warren und Weiß, Journ. Biol. Chem. 3, 327 (1907).

⁶⁾ Beitram, Diss. Jena 1892. — Knorr, B. 30, 914 (1897). — Duden und Macentyne, B. 31, 1902 (1898). — Knorr, B. 32, 732, 754 (1899). — Ann. 301, 1 (1898), 307, 171 (1899), 315, 104 (1901). — Bran, Diss. Jena 1899. — Matthes, Ann. 316, 311 (1901). — Steuer, Diss., Jena 1902. — Knorr und Brownson, B. 35, 447 (1902). — Steudel, Z. physiol. 37, 219 (1903). — Knorr und Connan, B. 37, 3527 (1904). — Otori, Ztschr. physiol. 43, 305 (1904). — Knorr und Meyer, B. 38, 3130 (1905). — Knorr, Helein und Roth, B. 38, 3141 (1905). — Zeine, Diss., Jena 1906. — Matthes und Rammstedt, Arch. 245, 112 (1907). — Z. anal. 46, 565 (1907). — Windaus und Vogt, B. 40, 3693, 3695 (1907). — Pictet und Court, B. 40, 3775 (1907). — Levene, Bioch. 4, 320 (1907). — Schmidt und Stutzel, B. 41, 1249 (1908).

Man erhält sie gewöhnlich durch Zusammengießen der alkoholischen, seltener von wässrigen (Guanidin und dessen Derivate) Lösungen der Komponenten¹⁾

Darstellung der Pikolonsäure²⁾

Je 90 cem der reinen Salpetersäure von 99.5 Proz., der sog. Valentiner Säure, werden durch Wasser unter guter Kühlung auf 100.0 cem verdünnt. Es resultiert eine Säure von ca. 90 Proz. und dem sp. Gew. 1.495. — Von dieser 90proz. Salpetersäure werden 600 cem in einen großen Erlenmeyer von 2–3 Liter Inhalt gefüllt und von außen gut durch Eiswasser gekühlt. In diese Säure trägt man 200 g wiederholt aus Alkohol unkristallisiertes Phenylmethylpyrazolon nach und nach in Portionen von ca. 1 g ein. Das Phenylmethylpyrazolon löst sich in der Säure mit dunkelbrauner Farbe, und das jedesmalige Eintragen von Substanz ist von einer kräftigen Reaktion begleitet, deren Verlauf man unter tüchtigem Umschütteln abwartet, ehe man frische Substanz zugebt. Auf diese Weise kann man die Temperatur leicht zwischen 10–15° halten.

Ist die Säure mit Phenylmethylpyrazolon gesättigt, nach Zusatz von ca. 100 g, so beginnt eine reichliche Krystallisation, doch kann man bei häufigem Umschütteln unbeschadet weiter Phenylmethylpyrazolon zugeben und so mit 600 cem Salpetersäure von 90 Proz. ca. 200 g Phenylmethylpyrazolon nitrieren.

Die Krystallmasse wird von der Mutterlauge durch Absaugen über Glaswolle befreit, zuerst mit schwacher Salpetersäure und dann mit Wasser nachgewaschen, bis das Waschwasser keine saure Reaktion mehr zeigt. Man läßt die lufttrockene Substanz noch 24 Stunden über Atzkali stehen. Man erhält so das 1-Nitrophenylmethylpyrazolon (Salpetersäureester des 1-p-Nitrophenyl 3-methyl 4-isonitro-5-pyrazolons) in groben, würfelförmigen Krystallen von gelbbrauner Farbe.

Das fein zerriebene Rohprodukt wird zum Zwecke der Verseifung mit der 6fachen Menge 33proz. Essigsäure auf dem Wasserbade unter fortwährendem Umschütteln bis auf 60° erwärmt. Die in der Flüssigkeit suspendierten gelbbraunen Krystalle färben sich nach und nach gelblichgrünlich, und das Rohprodukt verschwindet, während eine flockige Krystallmasse die ganze Flüssigkeit erfüllt. Nach 20–40 Minuten ist die Verseifung vollendet. Man läßt die Reaktionsmasse einkalten, saugt schauf ab und wäscht mit Wasser aus. Die Reinigung der erhaltenen reinen Pikolonsäure geschieht durch das Natriumsalz hindurch. Das Verseifungsprodukt wird in Sodaauslösung zerrieben. Die Pikolonsäure wandelt sich unter Entwicklung von Kohlensäure sehr rasch in das gelbe Natriumsalz um. Ist alles umgesetzt, so preßt man die Mutterlauge von den Krystallen ab. Aus verdünntem

¹⁾ Schenk, Z. physiol. 44, 427 (1905). — Wheeler und Jamieson, Journ. Biol. Chem. 4, 111 (1908).

²⁾ Zeine, Diss., Jena 1906, S. 12. — Rammstedt, Diss., Jena 1907, S. 56.

Alkohol (1:3) läßt sich das Salz gut umkrystallisieren. Man erhält es in feinen gelben Nadelchen, die konzentrisch gruppiert sind.

Das Natriumsalz läßt sich leicht zerlegen, wenn man es mit starker (etwa 20proz.) Salzsäure erwärmt. Die Pikrolonsäure scheidet sich als gelbes, mehliges Pulver ab, das man nach dem Absaugen tüchtig mit Wasser nachwäscht.

Die Pikrolonsäure zersetzt sich bei raschem Erhitzen unter Dunkelfärbung bei ca. 124°.

1 g Pikrolonsäure löst sich in 21 g Äthylalkohol, 110 g Wasser, 160 g Methylalkohol, 200 g Äther bei 17°, sowie in 12 ccm kochenden Äthylalkohols, 108 ccm siedenden Wassers, 37 ccm kochenden Methylalkohols und 158 ccm siedenden Äthers.

Über Verbindungen der Basen mit Ferrocyanwasserstoffsäure siehe S. 816, mit Metaphosphorsäure S. 771.

Verwendung von Cadmiumchlorid zur Cholinbestimmung: Schmidt, Z. physiol. 53, 428 (1907). — Siehe ferner Winterstein und Hiestand, Z. physiol. 54, 294 (1908).

Cadmiumbromiddoppelsalze: Decker und v. Fellenberg, Ann. 356, 300, 303 (1907).

Die normalen

Goldchloriddoppelsalze¹⁾

haben die Zusammensetzung



und werden gewöhnlich wasserfrei erhalten.²⁾

Beim Umkrystallisieren verlieren dieselben leicht Salzsäure und gehen in die „modifizierten“ Salze $RAuCl_3$ über.³⁾

Man setze daher beim Lösen der Goldchloriddoppelsalze dem als Lösungsmittel verwendeten Wasser oder Alkohol etwas konzentrierte Salzsäure zu.⁴⁾ Auch Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol⁵⁾ oder Essigester⁶⁾ ist gelegentlich von Vorteil. Manche Goldsalze vertragen überhaupt kein Umkrystallisieren oder Erwärmen.

In gewissen Fällen zeigen die Chloraurate auch Dimorphie. So existiert das Betaingoldchlorid in einer rhombischen Form und in einer 40—50° niedriger schmelzenden oktaedrischen Form. Außerdem existieren Salze mit niedrigerem Goldgehalte.⁷⁾

¹⁾ Siehe auch S. 275.

²⁾ Krystallwasserhaltige Salze: Biedermann, Arch. 221, 182 (1883). — Brandes und Stohr, J. pr. (2), 53, 504 (1896). — Willstätter, B. 35, 2700 (1902).

³⁾ Siehe Anm. 4 auf S. 275.

⁴⁾ E. Fischer, B. 27, 167 (1894), 35, 1593 (1902). — Willstätter, B. 35, 597, 2700 (1902). — Willstätter und Ettlinger, Ann. 326, 125 (1903).

⁵⁾ Bergh, Arch. 243, 425 (1904).

⁶⁾ Koenigs, B. 37, 3249 (1904).

⁷⁾ E. Fischer, B. 27, 167 (1894), 35, 1593 (1902). — Willstätter, B. 35, 597, 2700 (1902). — Willstätter und Ettlinger, Ann. 326, 125 (1903).

Platinchloriddoppelsalze¹⁾

Gewöhnlich entfallen in diesen Salzen auf ein Atom Platin zwei stickstoffhaltige Gruppen, die Aminopyridine geben indessen nach der Formel $2(C_5H_6N_2HCl) PtCl_4$ zusammengesetzte Platinverbindungen²⁾

Während viele Chloroplatinate wasserfrei erhalten werden, hat man auch Salze mit 1, 2, $2\frac{1}{2}$, 3, 5 und 6 Molekulan Krystallwasser erhalten, das Salz des Benzoyloxyacanthins³⁾ enthält sogar 8 Moleküle

Krystallalkohol hat man bei dem Doppelsalze des Aminoacetaldehyds⁴⁾ (2 Mol) und demjenigen der 4-6-Dimethylnicotinsäure⁵⁾ (4 Mol) konstatiert

Über Dimorphie bei Platindoppelsalzen siehe Willstätter, B 35, 2702 (1902)

Über die Analyse der Platindoppelsalze siehe S 213, 274 und 290, ferner Mylius und Foister, B 24, 2429 (1891)

Sowohl sauerstoff- als auch schwefelhaltige Substanzen sind unter Umständen befähigt, die Rolle von Basen zu spielen und mit Mineralsäuren Salze und u a mit Platinchlorid und Goldchlorid Doppelsalze zu liefern, die sich vom vierwertigen Sauerstoff, bzw Schwefel ableiten lassen

Zur Charakterisierung solcher Substanzen sind namentlich die

Eisenchloriddoppelsalze,

welche aus Eisessig (ev unter Zusatz von Salzsäure oder Eisenchlorid) umkrystallisiert werden können, geeignet⁶⁾

Doppelsalze von Alkaloiden mit Salzsäure und Ferrichlorid hat Scholtz⁷⁾ dargestellt Diese Verbindungen sind leicht rein und meist in gut krystallisiertem Zustande zu erhalten, wenn man die Lösung des salzsauren Alkaloids mit Ferrichlorid und hierauf mit konzentrierter Salzsäure versetzt, wodurch sie samthch ausgefällt werden Es verbindet sich stets 1 Mol des salzsauren Alkaloids mit 1 Mol Ferrichlorid, die Farbe der Salze schwankt von hellgelb bis dunkelbraunrot

Fällung von Aminosäuren mit Phosphorwolframsäure Schulze und Winterstein, Z physiol 35, 210 (1902) — Skraup, M 25, 1351 (1904) — Levene und Beattie, Z physiol 47 149 (1906) — Barber, M 27, 379 (1906) — E Fischer, Unters ub

¹⁾ Siehe auch S 213, 274 und 290

²⁾ Hans Meyer, M 15, 176 (1894)

³⁾ Arch 233, 150 (1895)

⁴⁾ E Fischer, B 25, 94 (1893)

⁵⁾ Altar, Ann 237, 185 (1887)

⁶⁾ Decker und v Fellenberg, Ann 356, 290 (1907) — Siehe auch S 269 über die Analyse dieser Salze

⁷⁾ Ber pharm Ges 18, 44 (1908)

Aminos (1906), S 18 — Winterstein und Hiestand, Z physiol 54, 307, 311, 315 (1908) — Siehe S 311

Phosphormolybdänsäure Seiler und Verda, Ch Ztg 27, 1121 (1903)

4. Über Acylierung von Basen siehe S. 755 ff.

C Reaktionen der Aminosäuren

Nach Hofmeister¹⁾ zeigen die aliphatischen Aminosäuren folgende Reaktionen

1 Ihre Lösung färbt sich mit wenig Ferrichloridlösung blutrot

2 Ebenso mit wenigen Tropfen Kupfersulfat oder Kupferchlorid intensiv blau, diese beiden Reaktionen sind auch in stark verdünnten Lösungen wahrnehmbar, wenn man sie mit der durch gleichviel Eisenchlorid oder Kupfersulfat in destilliertem Wasser (ceteris paribus) erhaltenen Färbung vergleicht

3 Sie besitzen ein ausgesprochenes Lösungsvermögen für Kupferoxyd in alkalischer Flüssigkeit

4 Sie reduzieren Mercurinitratlösungen, langsam in der Kälte, rascher in der Wärme

5 Sie werden durch Merkursalze aus neutraler Lösung nicht gefällt, wohl aber

6 durch Mercurinitrat und Merkursulfat bei gleichzeitigem Zusatz von Natriumcarbonat

Der Geschmack der Aminosäuren²⁾ steht in einer gewissen Abhängigkeit von ihrer Struktur

Süß schmecken fast alle einfachen α -Aminosäuren der aliphatischen Reihe. Von den beiden aktiven Leucinen schmeckt aber die l-Verbindung fade und ganz schwach bitter, die d-Verbindung ausgesprochen süß, das racemische Leucin schwach süß³⁾

Einen ähnlichen Unterschied, wenn auch nicht so ausgeprägt, zeigen die beiden Valine⁴⁾

Über verschiedenen Geschmack bei optischen Isomeren siehe auch Piruti, B 19, 1691 (1886) d und l Asparagine, und Menozzi und Appiani, Atti Lincei (5), 2, 421 (1893) d- und l-Glutamin

Bei den β -Aminosäuren tritt der süße Geschmack zurück, die β -Aminobuttersäure ist fast geschmacklos, und die β -Aminoisovaleriansäure schmeckt sehr schwach süß und hinterher schwach bitter

Die γ -Aminobuttersäure ist gar nicht mehr süß, sondern hat nur einen schwachen, faden Geschmack

¹⁾ Ann 189 121 (1877)

²⁾ Steinberg, Arch Anat Phys (His Engelmann), Physiol Abt 1899, 367 — E Fischer, B 35, 2662 (1902) — Levene, A physiol 41, 100 (1904) — Hultenschmidt Diss. Bonn 1904, S 9, 81 — Fischer und Blumenthal B 40, 106 (1907) — Ehrlich, B 40, 2555 (1907)

³⁾ E Fischer und Warburg B 38, 3997 (1905)

⁴⁾ E Fischer, B 39, 2328 (1906)

Ähnlich liegen die Verhältnisse bei den Oxyaminosäuren denn das Serin (α -Amino- β -oxypropionsäure) und die α -Amino- γ -oxyvaleriansäure sind recht süß, während dem Isoleucin (β -Amino- α -oxypropionsäure) diese Eigenschaft gänzlich fehlt.

Die α -Pyrrolidincarbonsäure schließt sich den aliphatischen Verbindungen an, denn sie schmeckt stark süß. Die Pyrrolidin- β -carbonsäuren sind geschmacklos oder schwach bitter¹⁾.

Anders liegen die Verhältnisse in der fettaromatischen Gruppe. Die Phenylaminoessigsäure ($C_6H_5CHNH_2COOH$) und das Tyrosin sind nahezu geschmacklos, sie schmecken ganz schwach fade, etwa wie Kieide. Im Gegensatz dazu steht das Phenylalanin



welches süß ist. Die γ -Phenyl- α -aminobuttersäure dagegen hat einen unangenehmen, ins Bittere gehenden Geschmack²⁾.

Bei den zweibasischen Aminosäuren zeigen sich ebenfalls Unterschiede.

So schmeckt die Glutaminsäure schwach sauer und hinterher fade, während die Asparaginsäure stark sauer ist, ungefähr wie Weinsäure.

Von den aromatischen Aminosäuren schmeckt die o-Aminobenzoesäure (Anthransäure) intensiv süß³⁾ und ebenso die 6-Nitro-2-Aminobenzoesäure, welche letztere mindestens 50mal so süß ist als Rohrzucker⁴⁾. Auch die m-Aminobenzoesäure besitzt noch einen sauerlich-süßen Geschmack⁵⁾.

Geschmack hydroaromatischer Aminosäuren. Skita und Levi, B 41, 2927 (1908).

Die Überführung von fetten α -Aminosäuren in ihre diazotierten Ester gibt nach Curtius⁶⁾ ein bequemes Mittel an die Hand, um in sehr charakteristischer Weise zu erkennen, ob gegebenenfalls ein Körper vom Verhalten einer Aminosäure die Aminogruppe im nicht substituierten Zustande enthält. Im kleinen lassen sich nämlich die Diazoverbindungen der Fettsäureester leicht und einfach auf folgende Weise darstellen.

Man bringt etwas von der zu prüfenden Substanz — wenige Zentigramme genügen in der Regel — in ein Reagenzrohr, fügt absoluten Alkohol hinzu und leitet Salzsäuregas bis zur Sättigung ein. Hierauf verjagt man den Alkohol in einem Uhrglase auf dem

¹⁾ Pauly und Hultenschmitt, B 86, 3362 (1903).

²⁾ E. Fischer und Schmitz, B 89, 356 (1906).

³⁾ Fritzsche, Ann 80, 84 (1841).

⁴⁾ Kohn, B 25, 3863 (1902).

⁵⁾ Salkowski, Ann 178, 70 (1874) — Kekule, Benzolderivate II, 331 (1852).

⁶⁾ B 17, 959 (1884) — Die übrigen Aminosäuren zeigen diese Reaktion nicht, sondern gehen glatt in Oxy Säuren über. Curtius und Müller, B 37, 1261 (1904).

Wasserbade, fugt wieder einige Tropfen Alkohol hinzu und verdampft nochmals möglichst vollständig, um überschüssige Salzsäure zu entfernen.

In allen Fällen bleibt ein dickes, in Alkohol und Wasser leicht lösliches Sump zurück, welches das Chlorhydrat der esterifizierten Aminosäure repräsentiert.

Man löst, um den salzsauren Aminosäureester in die Diazoverbindung überzuführen, den beim Verdunsten des Alkohols gebliebenen Rückstand im Reagensrohr in möglichst wenig kaltem Wasser, schichtet reichlich Äther darüber und setzt dann einige Tropfen einer konzentrierten wässrigen Lösung von Natriumnitrit zu. Die wässrige Flüssigkeit wird alsbald gelb und trübe, zugleich tritt geringe Stickstoffentwicklung auf, da immer noch etwas freie Salzsäure vorhanden ist. Man schüttelt daher sofort mit Äther aus, um die gebildete Diazoverbindung einer weitgehenden Zersetzung zu entziehen. Wird jetzt die abgegossene ätherische Lösung verdunstet, so erhält man den betreffenden Ester der diazotierten Fettsäure in meist sehr eigentümlich riechenden, gelben Öltropfen. Diese geben auf Zusatz von Salzsäure unter heftigem Aufbrausen ihren Stickstoff ab. Die Verbindung wird zugleich farblos und besteht nun aus dem Ester der betreffenden gechlorten Säure, welcher sich durch den gänzlich veränderten, intensiven Geruch bemerkbar macht.

Jochem¹⁾ empfiehlt zum qualitativen Nachweise der aliphatischen Aminosäuren (sowie von aromatischen Säuren, welche die Aminogruppe in der Seitenkette tragen) die glatte Überführbarkeit derselben in Chlorfettsäuren.

Man löst oder suspendiert die betreffende Substanz in der zehnfachen Menge konzentrierter Salzsäure und behandelt mit der molekularen Menge Natriumnitritlösung, welche man tropfenweise zusetzt, wobei das gechlorte, mit Äther extrahierbare Produkt entsteht. Der Verdunstungsrückstand des Äthers wird mit Salpetersäure angesäuert und mit Silbernitratlösung im Überschuß versetzt, wobei anhaftende Salzsäure niederschlagen wird. Das Filtrat liefert, mit konzentrierter Salpetersäure gekocht, von neuem einen reichlichen Chlorsilberniederschlag. Die Entstehung von chlosubstituierten Fettsäuren vom Glykokoll aufwärts macht sich überdies schon durch das Auftreten einiger Tropfen bemerkbar.

Herzog²⁾ führt die Chlorhydrate der α -Aminosäuren in der Kälte vorsichtig mit Silbernitrit³⁾ in die α -Oxysäuren über und behandelt deren Silbersalze mit Jod wie beim Nachweise der Milchsäure⁴⁾.

Zur Charakterisierung von Aminosäureestern sind besonders die Pikrate geeignet⁵⁾.

¹⁾ Z. physiol. **31**, 110 (1900).

²⁾ Festschr. f. Adolf Lieben, 1906, S. 441 — Ann. **351**, 264 (1907).

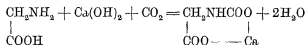
³⁾ E. Fischer und Skita, Z. physiol. **33**, 190 (1901).

⁴⁾ Herzog und Leiser, M. **22**, 357 (1901).

⁵⁾ E. Fischer, B. **34**, 454 (1901).

Carbaminoreaktion von Siegfried ¹⁾

Bei Gegenwart von Alkalien oder Erdalkalien werden Aminosäuren durch Kohlensäure in die Salze der Aminocarbonsäuren übergeführt, z B



Diese „Carbaminoreaktion“ liefern auch andere amphotere Aminoskörper, wie Peptone und Albumosen. Die Reaktion gestattet zweierlei

Anwendungen, erstens die Bestimmung der Quotienten $\frac{\text{CO}_2}{\text{N}}$, zweitens die Abscheidung und Trennung der Aminoskörper. Der Quotient $\frac{\text{CO}_2}{\text{N}} = \frac{1}{x}$ gibt an, wieviel Kohlendioxyd, als Molekül berechnet, die N-Atome der betreffenden Verbindungen addieren. Er wurde bei Monoaminosäuren und der Diaminosäure Lysin als $\frac{1}{1}$ gefunden, d h die NH₂-Gruppen dieser Verbindungen reagieren quantitativ bei der Carbaminoreaktion. Von anderen Spaltungsprodukten der Eiweißkörper liefern Arginin einen Quotienten $\frac{1}{4}$, Histidin $\frac{1}{3}$, d h von den vier N-Atomen des Arginins reagiert eines, ebenso eines von den dreien des Histidins. Harnstoff und Guanidin reagieren gar nicht.

Die NH₂-Gruppen der Polypeptide reagieren quantitativ, die NH-Gruppen bis zu einem gewissen Grade. Einen ähnlichen Quotienten wie Tripeptide liefern die Trypsinfibrinpeptone.

Die Abscheidung und Trennung von Aminoskörpern wird durch die relative Schwerlöslichkeit der Bariumsalze der Carbaminsäuren und die leichte Regenerierbarkeit der Aminoskörper aus diesen ermöglicht. So läßt sich Glykokoll fast quantitativ von Alanin trennen. Auf diesem Wege gelingt auch die Darstellung aschefreier Albumosen und Peptone aus salzhaltigen Verdauungsgemischen.

Beispielsweise werden in der wässrigen Lösung von 75 g Glykokoll in 6 Litern Wasser 0.3 kg Bariumhydroxyd gelöst. In die auf 6° abgekühlte Lösung wird bis zur Entfärbung von Phenolphthalein Kohlendioxyd geleitet, nochmals Barytwasser bis zur stark alkalischen Reaktion zugefügt, der entstandene Niederschlag abgesaugt und mit kaltem, barytalkalischem Wasser gewaschen. Hierauf wird der Niederschlag auf dem Wasserbade mit Wasser unter Zusatz von etwas Kohlensäure oder Ammoniumcarbonat zersetzt, filtriert und das Filtrat eingedampft.

¹⁾ Z physiol 44, 85 (1905), 46, 402 (1906) — B 89, 397 (1906) — D R P 188005 (1906) — Z physiol 50, 171 (1907) — Hammarsten, Lehrb d physiol Ch, Wiesbaden 1907, S 53 — Siegfried und Neumann, Z physiol 54, 423 (1908).

Meyer: Analyse 2. Aufl.

Die Bestimmung des Quotienten $\frac{\text{CO}_2}{\text{N}}$ erfolgt derart, daß man beim Zersetzen des carbinocarbonsäuren Salzes einerseits das abgeschiedene Calcium-(Barium)-Carbonat, andererseits im Filtrate den Stickstoff bestimmt

Gegenwart von Alkohol, welcher beim späteren Aufkochen des Filtrates die Abscheidung von Calciumcarbonat verursacht, bewirkt einen den Quotienten vergrößernden Fehler. Daher ist eine Lösung von Phenolphthalein in Kalkwasser anzuwenden¹⁾

Ausführung der Reaktion²⁾

Die verdünnte Lösung der Substanz wird in Eiswasser gut gekühlt einige Kubikzentimeter Kalkmilch zugefügt und unter öfterem Umschwenken Kohlendioxyd eingeleitet, bis einige Tropfen zugesetzten Phenolphthaleins neutrale Reaktion anzeigen. Nach zweimaliger Wiederholung dieses Zufügens von Kalkmilch und Einleiten von Kohlendioxyd bis zum Neutralisationspunkte wird ein größerer Überschuß von Kalkmilch zugegeben, umgeschüttelt und rasch auf der Nutsche, ohne nachzuwaschen, abgesaugt. Das Filtrat wird mit etwa dem doppelten Volumen ausgekochten Wassers versetzt und in einem mit abwärts gebogenem Natronkalkrohr verschlossenen Kolbchen aufgekocht. Die Lösung muß immer alkalisch bleiben. Von dem abgeschiedenen Calciumcarbonat wird nach dem Erkalten auf gewogenem Gooch-Tiegel abgesaugt. Nach dem Waschen mit kaltem Wasser wird der Niederschlag im Trockenschrank bei 120° bis zu konstantem Gewichte getrocknet und gewogen. Das Filtrat und Waschwasser wird im Kjeldahlkolben mit einem Teile der zum Aufschluß verwendeten 20 ccm Schwefelsäure angesäuert, eingedampft und die Stickstoffbestimmung unter Zusatz der restlichen Schwefelsäure und von Kaliumsulfat, zuletzt von Kaliumpermanganat, vorgenommen.

Der Zusatz des doppelten Volumens abgekochten Wassers zu der Lösung des Carbinosalses geschieht aus dem Grunde, weil sich in konzentrierter Lösung beim Aufkochen ein kleiner Teil des überschüssig zugesetzten Kalkhydrates, welches in heißem Wasser weniger löslich ist als in kaltem, neben dem Calciumcarbonat absetzt und dadurch einen Fehler bei der Wägung bedingen kann. Dieser Fehler kann zwar bei sehr vorsichtigem Arbeiten vermieden werden, ist aber bei Verdünnung der Lösung a priori ausgeschlossen.

Über die Bildung von Uramidosäuren mittels Harnstoffs und Barytwasser Baumann u. Hoppe-Seyler, B 34, 1874 (1901) — Lippich, B 39, 2953 (1906), 41, 2953, 2974 (1908)

Aromatische Aminosäuren

Die aromatischen Aminosäuren lassen sich, auch in Form ihrer Ester, mittels der Azofarbstoffbildung bestimmen

¹⁾ Siegfried, Z. physiol. 52, 506 (1907)

²⁾ Hitschmann, Dis., Leipzig 1907, S. 57

So verfährt E. Erdmann¹⁾ zur quantitativen Bestimmung des Anthranilsäuremethylesters folgendermaßen:

0.7473 g Ester wurden in 20 ccm Salzsäure gelöst und mit 7.5 ccm Nitritlösung von 5 Proz. diazotiert, so daß noch nach 10 Minuten freie salpetrige Säure mit Jodkaliumstärkepapier nachweisbar war. Eiskühlung ist nicht erforderlich, da die Diazoverbindung verhältnismaßig beständig ist. Die Lösung wurde mit Wasser genau auf 100 ccm gestellt.

Ferner wurden 0.5 g β -Naphthol (durch Destillation im Vakuum gereinigt, Siedepunkt 157° bei 11 mm) in 0.5 ccm Natronlauge und 150 ccm Wasser unter Zusatz von 15 g kohlensaurem Natrium gelöst. Diese Lösung wurde mit der in eine Burette gefüllten Diazolösung titriert.

Es zeigte sich bei Zusatz von

69.9 ccm noch schwache Reaktion mit der Diazoverbindung,

70.4 „ keine Reaktion, weder mit der Diazoverbindung, noch mit der Naphtholösung,

70.9 „ schwache Gegenreaktion mit der Naphtholösung.

Der Verbrauch war also 70.4 ccm Diazoverbindung auf 0.5 g Naphthol. Es berechnet sich hieraus für die gesamte Diazoverbindung 0.7102 g Naphthol, entsprechend 0.7449 g Anthranilsäuremethylester = 99.7 Proz. der angewandten Menge.

Bei der Acylierung aromatischer α -Aminosäuren entstehen leicht Anhydride²⁾

Verhalten von Aminosäuren der Pyridinreihe

Die Aminosäuren der Pyridinreihe verhalten sich beim Diazotieren je nach der Stellung der Aminogruppe verschieden.

α -Aminonicotinsäure läßt sich nach Philips³⁾ in verdünnter Schwefelsäure gelöst leicht diazotieren, liefert aber mit einer alkalischen β -Naphtholösung keine Spur von Farbstoff. Ebenso verhält sich die β -Aminopicotinsäure⁴⁾ und β -Aminoisonicotinsäure⁵⁾.

α' -Aminonicotinsäure dagegen⁶⁾ läßt sich weder in verdünnter Schwefelsäure, noch in konzentrierter salzsaurer Lösung, wohl aber in konzentrierter Schwefelsäure gelöst diazotieren. Ebenso verhalten sich die α' -Amino- β' -Nitronicotinsäure, die selbst in konzentrierter Schwefelsäure nur teilweise umgesetzt wird,⁷⁾ ferner die γ -Amino- α' -Lutidindicarbonsäure⁸⁾ und die γ -Aminonicotinsäure⁹⁾.

¹⁾ B 85, 24 (1902).

²⁾ Hans Meyer, Mohr und Kohler, B 40, 997 (1907) — Bogert und Seil, Am soc 29, 529 (1907).

³⁾ Ann 288, 254 (1895).

⁴⁾ Kirpal, M 29, 230 (1908).

⁵⁾ Kirpal, M 28, 929 (1902).

⁶⁾ Marckwald, B 27, 1323 (1894).

⁷⁾ Marckwald, B 27, 1335 (1894).

⁸⁾ Marckwald, B 27, 1325 (1894).

⁹⁾ Kirpal, M 28, 246 (1902).

D Reaktionen der aromatischen Diamine

Die drei Klassen von Diaminen zeigen in vielen Reaktionen ein durchaus verschiedenes Verhalten

a) Reaktionen der Orthodiamine

1 Einwirkung organischer Säuren¹⁾ Beim Erhitzen von Orthodiaminen mit organischen Säuren bilden sich Imidazole, „Anhydrosbasen“, nach der Gleichung



Zur Darstellung derselben kocht man das Diamin mit kauflicher reiner Ameisensäure, Essigsäure oder Propionsäure 5–6 Stunden am Rückflußkühler, destilliert den größten Teil der überschüssigen Säure ab und gießt in Wasser. Die entstandene Base bleibt gelöst und wird erst durch Alkalizusatz gefällt.

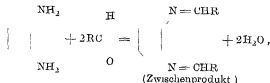
Die Anhydrosbasen sind bei hoher Temperatur unzersetzt flüchtig, lassen sich aus saurer Lösung nicht mit Äther ausschütteln und geben schon krystallisierende Platin- und Gold Doppelsalze und schwerlösliche Pikrate.

Mit Säureanhydriden²⁾ entstehen Diacyl-derivate, welche aber leicht durch Erhitzen über den Schmelzpunkt in Anhydrosbasen übergeführt werden können.

2 Verhalten gegen salpetrige Säure siehe S. 791

3 Einwirkung von Aldehyden (Ladenburg³⁾)

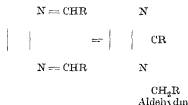
Aldehyde wirken auf Orthodiamine nach dem Schema



¹⁾ Hübner, B. 5, 920 (1872) — Ladenburg, B. 8, 677 (1875), 10, 1123 (1877) — Wundt, B. 11, 826 (1878) — Hubner, Ann. 208, 278 (1881) — Verhalten gegen Ortho-Dicarbonsäuren R. Meyer, Ann. 827, 1 (1903)

²⁾ Bistrzycki und Hartmann, B. 23, 1045, 1049 (1890) — Bistrzycki und Ulferts, B. 23, 1870 (1890), 25, 1991 (1892)

³⁾ Ladenburg, B. 11, 590, 600, 1648 (1878) — Hinsberg, B. 19, 2025 (1886), 20, 1585 (1887) — O. Fischer und Wieszinski, B. 25, 2711 (1892) — Hinsberg und Funcke, B. 26, 3062 (1893), 27, 2187 (1894)



Die entstehenden Substanzen sind starke Basen und werden durch Kochen mit verdünnten Säuren nicht gespalten

Ihre Chlorhydrate entstehen, wenn man salzsaures Diamin mit Aldehyd digeriert, unter Freiwerden eines Molekuls Salzsaure

Man kann daher in der Regel die Orthodiamine von den Isomeren unterscheiden, indem man ein Probchen des Chlorhydrates mit einigen Tropfen Benzaldehyd einige Minuten lang auf 110–120° erwärmt. Orthoverbindungen geben dann zu reichlicher Salzsaurentwicklung Anlaß



In einzelnen Fällen läßt indessen diese Methode im Stich

4 Verhalten gegen Rhodanammonium (Lellmann¹⁾)

Orthodiamine sind von ihren Isomeren auch dadurch zu unterscheiden, daß die Dihodanate der ersteren beim Erhitzen auf 120–130° Thioharnstoffe der allgemeinen Formel $\text{C}_x\text{H}_y < \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{NH} \end{smallmatrix} > \text{CS}$ bilden, welche durch heiße alkoholische Bleisolution nicht entschweifelt werden, zum Unterschiede von den unter denselben Operationsbedingungen entstehenden Verbindungen $\text{C}_x\text{H}_y(\text{NHCSNH}_2)_2$, der Meta- und Paraiserie, die eine solche Lösung sofort schwarzen. Man braucht daher zur Ausführung dieser Prüfung keine Analyse auszuführen, sondern versetzt nur ein Salz des zu untersuchenden Diamins in wässriger Lösung mit Rhodanammonium, dampft zur Trockne, erhitzt eine Stunde lang auf ca 120°, wäscht das Produkt sehr gut mit Wasser aus und behandelt sodann den Rückstand mit alkoholischer Bleisolution. War ein Orthodiamin vorhanden, so bleibt selbst die siedende Lösung wasserhell, während bei Meta- und Paraderivaten momentane Schwarzung eintritt

5 Verhalten gegen Allylsenfol (Lellmann²⁾)

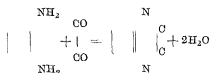
6 Chinoxalinreaktion (Hinsberg³⁾)

Mit 1,2-Diketoverbindungen reagieren die Orthodiamine nach der Gleichung

¹⁾ Lellmann, Ann 228, 249, 253 (1885)

²⁾ Ann 221, 1 (1883), 228, 199, 246 (1885) — Wuthner, Diss., Tübingen 1884

³⁾ Ann 287, 327, 342 (1886) — B 16, 1531 (1883), 17, 318 (1884), 18, 1228, 2870 (1885), 19, 483, 1253 (1886) — Lawson, B 18, 2422 (1885)



unter Bildung von Chinoxalin-, bzw. Azinderivaten

Am glattesten erfolgt die Reaktion mit Phenanthrenochinon. Man versetzt eine konzentrierte alkoholische Lösung der zu prüfenden Substanz mit einem Tropfen einer konzentrierten heißen Lösung von Phenanthrenochinon in Eisessig und kocht kurze Zeit auf. Ist ein Orthodiamin vorhanden, so entsteht schon während des Kochens ein voluminöser aus gelben Nadelchen bestehender Niederschlag, dessen Menge sich beim Erkalten der Flüssigkeit vermehrt.

Die Reaktion gelingt schon bei Anwendung sehr kleiner Mengen (ca $\frac{1}{2}$ mg) Substanz. Die Phenanthrazine färbt sich mit konzentrierter Salzsäure tiefrot, sofern sie nicht eine negative Gruppe enthalten.

Mit großer Leichtigkeit findet auch die Kondensation der Diamine mit Glyoxal statt. Statt des freien Glyoxals wendet man zweckmäßig seine leicht darzustellende Mononatriumsulfitverbindung an, welche mit derselben Leichtigkeit wie der freie Aldehyd reagiert.

Behufs Darstellung der Base trägt man die fein gepulverte Sulfitverbindung in geringem Überschuß in eine auf 50–60° erwärmte Lösung von Orthodiamin ein und schüttelt, bis alles in Lösung gegangen ist, die Chinoxalinbildung ist dann — innerhalb weniger Minuten — vollendet. Der Überschuß von Glyoxalmononatriumsulfit wird angewendet, um die Überführung des Orthodiamins in Chinoxalin sicher zu bewirken, da unverändertes Phenylendiamin und Chinoxalin sich nur schwer trennen lassen.

Zur Isolierung der Base übersättigt man die Lösung mit Kali, hebt das sich ausscheidende Chinoxalin ab, trocknet über festem Kali und destilliert.

Die Chinoxaline geben meist schwer lösliche Oxalate, Platin- und Quecksilberdoppelsalze und Fällungen mit Ferriocyankalium.

Nietzki hat das krokonsaure Kalium als Diamineagens empfohlen¹⁾. Eine Lösung desselben erzeugt beim bloßen Vermischen mit den Salzen der Orthodiamine eine meist dunkelfarbige Fällung des entsprechenden Krokonchinoxalins.

Über andere Kondensationsreaktionen der Orthodiamine. Sandmeyer, B 19, 2650 (1886) — Griesß und Harrow, B 20, 281, 2205, 3111 (1887) — Billeter und Steiner, B 20, 229 (1887) — Hinsberg, B 20, 495 (1887), 22, 862 (1889), 27, 2178 (1894) — Autenrieth und Hinsberg, B 25, 604 (1892) — O. Fischer und Harris, B 26, 192 (1893)

¹⁾ B 19, 2727 (1886) — Nietzki und Benkiser, B 19, 776 (1886)

b) Reaktionen der Metadiamine

1 Bei der Einwirkung organischer Säuren entstehen in Wasser schwer lösliche, durch Äther aus der sauren Flüssigkeit extractierbare Säureamide

2 Verhalten gegen salpetrige Säure siehe S 791

3 Chrysoidinreaktion ¹⁾

Metadiamine lassen sich in neutraler und schwach mineralaurer Lösung direkt mit diazotiertem Anilin zu Diaminoazoverbindungen, den sog Chrysoidinen, kuppeln

Die Darstellung derselben geschieht durch Vermischen einer 1proz Lösung eines Diazobenzolsalzes mit 10proz Diamminlösung, wobei ein roter Niederschlag entsteht. Durch Auflösen des so entstandenen Chrysoidinsalzes in kochendem Wasser, Fällen der auf 50° erkalteten, etwa 10proz Lösung mit Ammoniak, Kristallisation aus 30proz Alkohol und wieder aus siedendem Wasser erhält man die Base rein. Die bestandigen Salze mit einem Äquivalent Säure sind mit intensiv gelber Farbe in Wasser löslich, auf Zusatz von viel Säure zur Lösung derselben entstehen die in festem Zustande nicht bestandigen, karminroten, zweifach sauren Salze. Sie färben Seide und Wolle schon gelb und um so roter, je höher ihr Molekulargewicht ist.

Die Chrysoidinreaktion bleibt bei parasubstituierten Metadiaminen aus.

4 Einwirkung von Aldehyden ²⁾ Hierbei entstehen, wie bei den Monaminen (S 818) leicht spaltbare indifferenten Körper.

5 Verhalten gegen Rhodanammonium ³⁾ Bei der wie für die Orthodiamine angegebenen Behandlung scheidet sich reichlich schwarzes Schwefelblei ab (siehe S 805).

6 Verhalten gegen Senföle (Lellmann⁴⁾), gegen Thiocarbonylchlorid (Billetter und Steiner⁴⁾)

c) Reaktionen der Paradiamine

Punkt 1, 2, 4, 5, 6 über die Reaktionen der Metadiamine gelten auch für die Paraverbindungen.

Eigentümlich sind den p-Diaminen dagegen folgende Reaktionen:

¹⁾ A. W. Hofmann, B 10, 213 (1877) — Griess und Hofmann, B 10, 388 (1877) — Witt, B 10, 350, 654 (1877) — Griess, B 15, 2196 (1882) — Witt, B 21, 2420 (1888) — Caro, B 25, R 1088 (1892) — Guillet Bull (3), 9, 567 (1893) — Siehe S 190.

²⁾ Schiff und Vanni, Ann 258, 310 (1889) — Lassar-Cohn, B 22, 2724 (1889) — v. Miller, Gerdesen und Niederlander, B 24, 1729 (1891) — Schiff, B 24, 2127 (1891).

³⁾ Lellmann, Ann 228, 248 (1887).

⁴⁾ B 20, 229 (1887).

1 Verhalten bei der Oxydation

Beim Kochen mit Oxydationsmitteln gehen die Paradiamine in Chinone über, die an ihrem stechenden Geruche erkannt werden können. Die Reaktion wird meist durch Kochen mit Braunstein und Schwefelsäure ausgeführt. Quantitativ verläuft sie nach Meldola und Evans¹⁾ beim Behandeln des Paraphenylendiamins mit Kaliumbichromat in der Kälte.

Übrigens zeigt das m-Mesitylendiamin dasselbe Verhalten wie die Paraverbindungen.

2 Farbenreaktionen

a) Wenn man Paradiamine in verdünnt saurer Lösung mit Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid digeriert, so entstehen blaue bis violette, oder karmoisinrote schwefelhaltige Farbstoffe (Bamberger²⁾, Lauth³⁾, Beintsen⁴⁾).

b) Indaminreaktion ⁵⁾

Paradiamine geben mit ein wenig primärem Monamin (Anilin) gemischt auf Zusatz von neutraler Eisenchloridlösung eine intensiv grüne bis blaue Färbung. Beim Kochen mit Wasser schlägt die Farbe in Rot um.

c) Indophenolreaktion ⁶⁾

Gemische von Paradiaminen mit Phenolen (α -Naphthol) in alkalischer Lösung mit Oxydationsmitteln (unterchlorigsaurem Natrium) versetzt geben dunkelblaue Färbung.

Man kann auch das Diamin mit einer alkalischen α -Naphtholösung und Kaliumbichromat oxydieren und dann mit Essigsäure fallen.

Über die Verwertung der Indophenolreaktion für die quantitative technische Analyse von Paradiaminen teilt Waltei⁷⁾ folgendes mit:

Das Titrieren der Reduktionsflüssigkeit geschieht durch einen Laboratoriumsburschen. Der Arbeiter bringt ihm das Muster von der auf 350 l gestellten Lösung, er mißt 100 ccm davon ab, gibt sie in eine 2 l fassende Porzellanschale, fugt zwei Hande voll zerschlagenes Eis, 50 ccm Essigsäure von 40 Proz sowie Wasser bis zu halber Füllung hinzu und nachher auf einmal unter Rühren 100 ccm einer 10proz Kaliumbichromatlösung. Von der Flüssigkeit bringt

¹⁾ Proc. 5, 116 (1891)

²⁾ B. 24, 1646 (1891)

³⁾ C. r. 82, 1442 (1876)

⁴⁾ A. 230, 73, 211 (1885), 251, 1 (1889)

⁵⁾ Witt, B. 10, 874 (1877), 12, 931 (1879) — Nietzki, B. 10, 1157 (1877), 16, 464 (1883)

⁶⁾ D. R. P. 15915 (1881) — Kochlin und Witt, Dingl. 243, 102 (1882) — Mohlau, B. 16, 2813 (1883) — Nolting und Thesmar, B. 35, 650 (1902)

⁷⁾ F. Johann Welter, Aus der Praxis der Anilinfabrikation, S. 24, Geb. Jänecke, Hannover 1903

man nun mit dem Glasstabe einen Tropfen auf Filtierpapier, um die blaue Färbung des Indamins herum bildet sich ein schwach bis ungefärbter Flüssigkeitsring, etwas außerhalb desselben tupft man Dichromatlosung auf, solange von letzterer nicht genug zugesetzt war, bildet sich an der Berührungsstelle der beiden Tupfen ein blauer Streifen. Ist das der Fall, so fugt man immer je 5 ccm der Lösung des Dichromates dem Schaleninhalte unter Rühren zu und probiert in gleicher Weise, bis jene Zone verschwindet. Die 100 ccm Dichromat entsprechen 18 kg Anilin und jede weiteren 5 ccm davon 500 g mehr, also 120 ccm 20 kg Anilin, die als Chlorhydrat in Wasser gelöst, nach der Indaminbildung im Kochkessel, dessen Inhalt zuzufügen waren.

Diese technische Titrierung läßt sich auch für p-Phenylendiamin und andere p-Diamine benutzen, wenn dieselben gleich in Lösung weiter verarbeitet werden sollen. Man versetzt einen bestimmten Teil davon mit 1 Molekul Anilin als Chlorhydrat — berechnet vom Herstellungsmaterial z. B. p-Nitranilin ausgehend, auf den höchsten möglichen Gehalt an p-Diamin — fugt bei stark mineralischen Lösungen essigsaures Natrium, sonst einen Überschuß an Essigsäure hinzu und verfährt wie oben, manchmal ist auch ein Zusatz von Chlorzinklösung nützlich. Von Lösungen, deren Gehalt sich nicht schätzen läßt, werden 2 oder 3 Proben mit verschiedenen Anilinenmengen ausgeführt. Das Wirkungsverhältnis der Dichromatlosung ist immer mit demselben, rein dargestellten Diamin zu ermitteln, die Bedingungen sind in bezug auf Verdünnung, Säuregehalt sowie Temperatur, bei der Einstellung und den Versuchen gleich zu halten. Für p-Phenylendiamin speziell eignet sich sein Monoacetylderivat ganz besonders als Grundsubstanz wegen seiner leichten Reindarstellung — Nietzki, B 17, 343 (1884) — und Haltbarkeit, man verseift eine abgewogene Menge mit kochender verdünnter Schwefelsäure, fugt Wasser, essigsaures Natrium sowie Essigsäure hinzu, eine größere Menge der letzteren ist immer eine wesentliche Bedingung, und benutzt die ganze Menge oder einen aliquoten Teil. Die Bestimmungen der p-Diamine auf diese Art sind ausführbar, weil unter jenen Umständen die Indaminbildung rascher erfolgt als die Einwirkung des Chromates bzw. der Chromsäure auf das Anilin und Diamin allein.

d) Safraninreaktion ¹⁾

Beim Kochen eines p-Diamins mit 2 Molekulan Monamin (Anilin, o-Toluidin), Salzsäure und Kaliumdichromat oder Braunstein und Oxalsäure entstehen die intensiv gefärbten Safranine. Die einsäuernden Salze sind meist rot. Ihre Lösungen in konzentrierter Schwefel- oder Salzsäure sind grün und werden beim Verdünnen erst blau,

¹⁾ Witt, B 12, 931 (1879), 28, 1579 (1895), 29, 1442 (1896), 33, 315, 1212 (1900) — Nietzki B 16, 464 (1883) — Bindchedler, B 18, 207 (1880), 18, 865 (1883) — Nolting und Theismar, B 35, 649 (1902).

dann rot, der umgekehrte Farbenwechsel tritt auf Saurezusatz zu den verdünnten Lösungen ein. Die alkoholischen Lösungen fluorescieren stark gelbrot. Charakteristisch sind die schwerlöslichen Nitrate.

Beispielsweise werden die Xylosafranine folgendermaßen dargestellt: 45 g Xylylendiamin (1 Mol), 62 g Anilin (2 Mol), 10 g konzentrierte Salzsäure (3 Mol) und 5 g Oxalsäure (1 Mol) werden in 500 g Wasser gelöst und in der Kälte auf 20 g aus Permanganat hergestelltes, in 150 g Wasser aufgeschlemmtes Mangandioxyd gegossen. Es bildet sich sofort das dunkelblaue Indamin. Nach zweistündigem Erhitzen auf dem Wasserbade ist die Safraninbildung beendet. Man filtriert die dunkelrote Lösung und erhitzt dieselbe während einiger Minuten unter Zusatz von Calciumcarbonat zum Sieden, um die sekundär gebildeten blauen Farbstoffe zu fallen. Nach dem Erkalten wird die filtrierte Lösung mit etwas Salzsäure und konzentrierter Kochsalzlösung versetzt, wobei das Chlorhydrat des Safranins in mikroskopischen Nadeln ausfällt. Man reinigt durch nochmaliges Lösen in Wasser und Fallen mittels Kochsalzlösung.

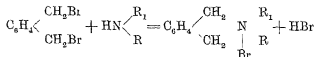
Zweiter Abschnitt

Imidgruppe

A Qualitative Reaktionen der sekundären Amine

- 1 Verhalten gegen Schwefelkohlenstoff siehe S. 752
- 2 Acylierung der Imidbasen siehe S. 813
- 3 Reaktion von Hinsberg S. 763
- 4 Verhalten gegen o-Xylylenbromid ¹⁾

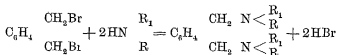
Sekundäre aliphatische Amine führen zur Bildung von Ammoniumbromiden, indem molekulare Mengen der beiden Reagenzien aufeinander wirken:



Diese Ammoniumverbindungen sind meistens gut kristallisierende Körper, welche aus der Lösung in Chloroform durch Äther sofort kristallinisch gefällt werden. In einzelnen Fällen entstehen allerdings sirupartige Ammoniumbromide, die aber dann nach Überführung in das entsprechende Chlorid als Platin- oder Golddoppelsalze in gut charakterisierten Verbindungen erhalten werden können.

¹⁾ B. 31, 1707 (1898)

Sekundäre aromatische Amine (ebenso wie gemischt aromatisch aliphatische, z. B. Monomethylanilin) bilden Derivate des Xylylen-diamins



Siehe auch S. 773

5 Verhalten gegen 1,5-Dibrompentan¹⁾

Sekundäre Amine der Fettreihe, Piperidin usw., liefern ausschließlich quartäre, leicht zu fassende Piperidiniumverbindungen



die auch bei den aromatischen Basen das Hauptreaktionsprodukt darstellen, neben kleinen Mengen tertiärer Pentamethylen-diaminbasen $\text{R}_2\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{NR}_2$, welche nur dann als einziges Produkt auftreten, wenn der Benzolkern in o-Stellung zum Stickstoff substituiert ist

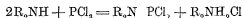
6 Verhalten gegen Thionylchlorid²⁾

Während die primären Amine Thionylamine bilden, in denen beide Wasserstoffatome der NH_2 -Gruppe durch Thionyl ersetzt sind und die leicht durch Wasser und Alkali zersetzt werden, liefern die aliphatischen sekundären Amine (auch Piperidin usw.) den Harnstoffen ähnliche zusammengesetzte Substanzen von schwach basischem Charakter, die gegen Alkali und Wasser recht beständig sind, von Säuren aber momentan zersetzt werden.

Auf aromatische und fettsäurearomatische sekundäre Amine wirkt dagegen Thionylchlorid überhaupt nicht ein.

7 Verhalten gegen Phosphortrichlorid³⁾

Mit Phosphortrichlorid geben die aliphatischen sekundären Amine N-Chlorphosphine $\text{R}_2\text{N}-\text{PCl}_2$, welche leicht erhalten werden, wenn man auf 2 Molekul Amin 1 Molekul Phosphortrichlorid einwirken läßt



Man wendet zweckmäßig keine zu großen Mengen desamins an, etwa 10 g, und läßt diese unter zeitweiliger Abkühlung zu etwas mehr als der berechneten Menge Phosphortrichlorid (welches in einem Reagensglase enthalten ist) hinzutropfen. Die breiige Masse wird mit einem Glasstabe so lange durchgearbeitet, bis sie vollständig gleichförmig geworden ist und dann mit trockenem Äther in einem Kolben geschüttelt. Man filtriert alsdann nach ein- bis zweistündigem Stehen möglichst rasch oder gießt klar ab, wäscht mit Äther nach

¹⁾ v. Braun, B. 41, 2158 (1908)

²⁾ Michaelis und Godchaux, B. 23, 553 (1890), 24, 763 (1891) — Michaelis, Ann. 274, 178 (1893) — B. 28, 1012 (1895)

³⁾ Michaelis und Luxembourg, B. 20, 711 (1896)

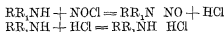
und entfernt diesen vom meist trüben Filtrate durch Destillation aus dem Wasserbade. Die hinterbleibende Flüssigkeit wird dann im luftverdünnten Raume fraktioniert destilliert.

Die Chlorphosphine bilden im allgemeinen an der Luft rauchende, stechend riechende, farblose Flüssigkeiten, die in Wasser unter sinken und allmählich von demselben zersetzt werden.

Ähnliche Derivate werden mit Phosphoroxychlorid, Phosphorsulfochlorid, Aisenchlorur, Silberchlorid und Borchlorid erhalten.

8 Einwirkung von Nitrosylchlorid (Solonina¹)

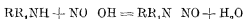
Die Reaktion geht nach den Gleichungen



unter Bildung von Nitrosaminen und Chlorhydraten der Amine vor sich. Über die Ausführung der Reaktion siehe S. 774.

9 Einwirkung von salpetriger Säure (Bildung von Nitrosaminen)²⁾

Sekundäre Amine werden von salpetriger Säure nach der Gleichung



in Nitrosamine verwandelt.

Zur Darstellung derselben versetzt man die konzentrierte wässrige Lösung des salzsauren Amins mit einer konzentrierten Kaliumnitritlösung. Das Nitrosamin scheidet sich als dunkles Öl ab, oder wird durch Ausschütteln mit Äther isoliert und durch Destillieren mit Wasserdampf gereinigt, manchmal empfiehlt es sich auch, Salpetrigsäuregas in die ätherische Lösung des Amins einzuleiten.

Durch Kochen mit konzentrierter Salzsäure werden aus den Nitrosaminen die Amine regeneriert.



Die Nitrosamine bilden indifferenten gelbe bis gelbbrote Öle, in der aromatischen Reihe auch oftmals kristallisierbar, die in Wasser unlöslich und meist mit Wasserdämpfen unzersetzt flüchtig sind. Mit Phenol und Schwefelsäure geben sie die Nitrosoreaktion³⁾.

Über die Umlagerung aromatischer Nitrosamine durch alkoholische Salzsäure zu keimnitrosierten Aminen O. Fischer und Hepp, B. 19, 2991 (1886) 20, 1247 (1887).

¹⁾ Russ. 30, 449 (1898).

²⁾ Hofmann, Ann. 75, 302 (1850) — Geuther, Ann. 128, 151 (1863) — Heintz, Ann. 188, 319 (1866) — E. Fischer, B. 9, 114 (1876) — Siehe auch S. 775.

³⁾ Liebermann, B. 7, 248 (1874) — V. Meyer und Jenny, B. 15, 1529 (1882).

Imide, deren basischer Charakter durch negative Substituenten aufgehoben ist, geben keine Nitrosamine (Fischer), alkylierte Harnstoffe reagieren nur mit einem Molekül NO OH

Dagegen werden auch tertiäre aliphatische Amine nach Bannow¹⁾ zum Teil in Nitrosamine verwandelt, indem eine Alkylgruppe in Form von Aldehyd abgespalten wird

10 Einwirkung von Zinkäthyl, Schwefeltrioxyd und Sulfoxylochlorid siehe S 575

Weitere Reaktionen siehe S 551 und 818 ff

B Quantitative Bestimmung der Imidgruppe.

Zur Bestimmung der Imidgruppe wird die Substanz nach einer der folgenden Methoden untersucht

- 1 Acylierungsverfahren,
- 2 Analyse von Salzen,
- 3 Abspaltung des Ammoniakrestes
- 4 Darstellung von Nitrosderivat
- 5 Methode von Zerewitinoff

a) Acylierung von Imiden (sekundären Aminen)

Hierzu können alle S 497 ff und 755 ff angeführten Methoden dienen

Da speziell die Acetylierung von Imiden in der Regel leicht ausführbar ist, kann man auch eine von Reverdin und De la Harpe²⁾ angegebene indirekte Methode benutzen

Man wägt in einem Kolbchen, das mit einem Rückflußkühler verbunden und auf dem Wasserbade erhitzt werden kann, ca 1 g der zu analysierenden Substanz ab und fugt so rasch wie möglich eine bekannte, etwa 2 g betragende Menge Essigsäureanhydrid hinzu

Am besten hält man das Anhydrid in einem Tropfflaschchen vorrätig, welches vor und nach dem Zugeben des Essigsäureanhydrids gewogen wird

Man verbindet das Kolbchen mit dem Kühler und überläßt das Gemisch etwa $\frac{1}{2}$ Stunde bei Zimmertemperatur sich selbst (Das Verfahren ist speziell für Monomethylanilin ausgearbeitet, daher bei resistenteren Imiden entsprechend der Einwirkungsdauer und Temperatur zu modifizieren, eventuell ist die Reaktion im Rohre auszuführen)

Nach beendeter Reaktion fugt man ungefähr 50 ccm Wasser hinzu und erhitzt dann $\frac{3}{4}$ Stunden auf dem Wasserbade, damit sich der Überschuß des Essigsäureanhydrids vollständig zersetze

Man kühlt ab, bingt die Flüssigkeit auf ein bekanntes Volumen und bestimmt die darin enthaltene Essigsäure mit titrierter Natronlauge

¹⁾ M u J 1, 345

²⁾ B 22, 1005 (1889) — Giraud, Ch Ztg Rep 13, 241 (1889)

Als Indikator dient Phenolphthalein

H Giraud¹⁾ empfiehlt das Essigsäureanhydrid mit dem zehnfachen Volumen Dimethylamin zu verdünnen und die Digestion in einer trockenen Stopselflasche unter Umschütteln vorzunehmen. Vaubel²⁾ verwendet als Verdünnungsmittel Xylol (7 Teile Anhydrid auf 100 Teile Xylol). Eine genau abgewogene Menge des Ölgemisches (1–2 g) wird mittels Hahnpipette in eine trockene Literflasche eingefüllt und mit 50 ccm der Anhydrid-Xylol-Lösung versetzt. Die Flasche (Fig 219) ist mit einem doppelt durchbohrten Kork versehen, in welchen ein Hahntrichter und ein mit diesem durch Gummischlauch versehenes Glasrohr eingefügt sind. In den Hahntrichter werden 300 ccm Wasser gefüllt und dasselbe, nachdem das Gemisch eine Stunde lang gestanden hatte, zu diesem laufen gelassen. Hierbei muß die durch das Wasser verdrängte Luft erst dieses passieren, wobei die mitgenommenen Anhydrid dampfe absorbiert werden. Es wird hierauf mit $\frac{2}{3}$ -Baritlösung und (nicht zu wenig)

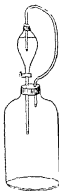


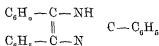
Fig 219

Phenolphthalein titriert und in analoger Weise der Titer des Anhydrid Xylolgemisches gestellt. Die Methode ist auf 0,5–1 Proz genau.

Auch die bei der Reaktion eintretende Temperatursteigerung kann zu quantitativen Messungen verwendet werden.⁴⁾

Wenn eine Imidogruppe zwischen zwei Carbonylgruppen steht, so ist ihre basische Natur so weit abgeschwächt, daß eine Acetylierung nicht mehr möglich ist, oder das Acetat ist sehr unbeständig. So gibt Parabansäure kein Acetat, Styrylhydantoin nur ein Monoacetat, in dem die nicht zwischen den beiden Carbonylgruppen befindliche Imidgruppe substituiert ist.⁴⁾ Das Diacetat des Hydantoins selbst wird schon durch Wasser zum Monoacetat verseift.⁵⁾

Möglicherweise liegen beim Anthranil⁶⁾ die Verhältnisse ähnlich, wie sich ja auch Isatin und Indigo⁷⁾ nur schwer acetylieren lassen, denn auch das negativierende Phenyl setzt die Acetylierbarkeit herab oder hebt sie völlig auf (Triphenylglyoxalin).



¹⁾ Bull. (8) 7, 142 (1892) — Reverdin und de la Harpe, Bull. (8), 7, 121 (1892).

²⁾ Vaubel, Ch. Ztg. 17, 27 (1893).

³⁾ Vaubel, Ch. Ztg. 17, 465 (1893).

⁴⁾ Biltz, B. 40 4799 (1907) — Vgl. Pinnet und Spilker, B. 22, 691 (1889).

⁵⁾ Siemensen, Ann. 383, 129 (1904).

⁶⁾ Anschütz und Schmidt, B. 35, 3473 (1902).

⁷⁾ Heller, B. 36 2763 (1903) — Siehe auch S. 761.

Ganz wesentlich kommen hier allerdings auch sterische Hindernisse in Betracht, wie sie Biltz¹⁾ namentlich auch bei den Diureinen auffand

Über analoge Verhältnisse bei der Nitrirung (Nitrilminbildung) siehe Franchimont und Klobbie, *Rec* 7, 236 (1888), 8, 307 (1889)

b) Analyse von Salzen

Über Analyse von Salzen, resp Doppelsalzen der Imide gilt das S 792 ff von der primären Amingruppe Gesagte

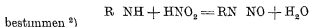
c) Abspaltung des Ammoniakrestes

Die Zerlegung der Imide gelingt zumeist durch mehrestündiges Kochen mit konzentrierter Salzsäure, ev Erhitzen im Einschmelzrohr

Die alkalisch gemachte Flüssigkeit wird dann in üblicher Weise zur Bestimmung des Ammoniaks (resp äquivalenter Amine) destilliert und der Überschuß der vorgeschlagenen titrierten Salzsäure bestimmt

d) Darstellung der Nitrosamine

In manchen Fällen lassen sich die sekundären Amine mittels salpetriger Säure, nach der Gleichung



Hierzu dient die S 782 beschriebene Methode

Dieses Verfahren wird in der Praxis vielfach angewendet. In einzelnen Fällen wird auch das gebildete Nitrosamin selbst isoliert und gewogen³⁾

e) Methode von Zerewitinoff

Siehe S 551

Dritter Abschnitt

Tertiäre Amine.

A Qualitative Reaktionen der tertiären Amine

Bei den tertiären Aminen versagen die meisten Reaktionen der primären und sekundären Amine, welche auf der Substitution des typischen Wasserstoffs beruhen, oder nehmen einen anderen Verlauf

1 Einwirkung von salpetriger Säure

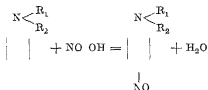
Auf Nitrilbasen der Fettreihe wirkt salpetrige Säure entweder gar nicht ein, oder sie wirkt zersetzend (siehe S 813)

¹⁾ B 40, 4806 (1907)

²⁾ Gaßmann, C 1 123, 133 (1897)

³⁾ Nolting und Boasson, B 10, 795 (1877) — Reverdin und De la Harpe, Ch Ztg 12, 787 (1888)

Fettaromatische tertiäre Amine reagieren dagegen nach der Gleichung



unter Bildung von Parantiosodeivaten ¹⁾

Das Nitrosodimethylanilin wird beispielsweise folgendermaßen dargestellt ²⁾ Zu einer gut gekühlten Lösung von 20 g Dimethylanilin in 100 g 20proz Salzsäure fügt man unter Umrühren langsam eine konzentrierte Lösung der berechneten Menge Natriumnitrit, nach etwa einstündigem Stehen saugt man das abgeschiedene salzsaure Nitrosodimethylanilin ab, wäscht es mit verdünnter Salzsäure nach, suspendiert es darauf in Wasser und zersetzt es in der Kälte mit Natronlauge. Man schüttelt nun das freie Nitrosodimethylanilin mit Äther aus und erhält es nach dem Einengen der ätherischen Lösung in gelbgrünen Krystallblättern.

Daneben wirkt die salpetrige Säure auf die aromatischen Nitrobasen (und sekundären Basen) nitrierend unter Bildung von Nitro-nitroso- oder einfachen Nitro- und selbst Dimitroverbindungen ³⁾ Die Nitrogruppe geht in Parastellung, ⁴⁾ falls dieselbe unbesetzt ist, sonst in die Ortho-, ⁴⁾ seltener in die Meta- ⁵⁾ Stellung.

Tertiäre aromatische Basen mit besetzter Parastellung lassen sich nicht nitrosieren, ⁶⁾ aber ebensowenig — letzteres offenbar infolge einer sterischen Hinderung der als Zwischenphase anzunehmenden Addition der salpetrigen Säure an das Stickstoffatom — mono- und dorthosubstituierte Basen ⁷⁾

2 Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid siehe S 775

3 Verhalten gegen Ferrocyanwasserstoffsäure ⁸⁾

Die tertiären Basen der Fett- und Benzolreihe geben mit Ferro-

¹⁾ Baeyer und Caro, B 7, 963 (1874)

²⁾ Stoermer, B 31, 2523 (1898) — Haeußermann und Bauer, B 31, 2087 (1898), 32, 1912 (1899)

³⁾ Hubner, Ann 210, 371 (1881) — Guimau und Lefèvre, C r 112, 727—730 (1891) — Pinnow, B 30, 2857 (1897) Hierher gehört wohl auch St Niementowski, B 20, 1800 (1887)

⁴⁾ Michler und Pattinson, B 17, 118 (1884) — Rugheimer und Hoffmann, B 18, 2982 (1885) — Wulster und Schubig, B 12, 1811 (1887) — J Pinnow, B 27, 3161 (1894), 28, 3041 (1895)

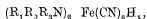
⁵⁾ Ed Koch, B 20, 2460 (1887) Wohl auch Wurster und Sendtner, B 12, 1804 (1879)

⁶⁾ Bauer, B 12, 1796 (1879)

⁷⁾ Fock, B 12, 1796 (1879) — Menton, Ann 263, 332 (1891) — Weinberg, B 25, 1610 (1892) — Friedländer, M 19, 627 (1898)

⁸⁾ E Fischer, Ann 190, 181 (1878)

cyanwasserstoffsäure schwer lösliche Niederschläge von sauren Salzen der Formel



die farblos sind, aber beim Umkrystallisieren aus Wasser durch Bildung von Berlinerblau sich grünblau färben.

Dieses Verhalten kommt ausschließlich den tertiären Aminen zu, da die primären und sekundären Amine der Fettreihe und die primären Amine der Benzolreihe mit Blutlaugensalz sehr leicht lösliche Verbindungen geben, während die sekundären fettsäurearomatischen Basen auch nur aus konzentrierten Lösungen gefällt werden.

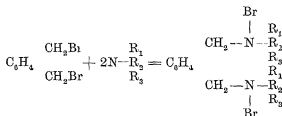
Zur Darstellung dieser Salze¹⁾ wird eine Lösung von Ferriocyanurium in die ungefähr äquivalente Menge einer verdünnten Lösung des Chlorhydrats der tertiären Base eingetropft, der Niederschlag mit Wasser so lange gewaschen, bis das Filtrat keine Chlorreaktion mehr zeigt und der Niederschlag kalifrei ist. Zuletzt wird dreimal mit Alkohol nachgewaschen.

Aus viel Alkohol sind diese Salze unzersezt umkrystallisierbar.

Zur Analyse glüht man im Platintiegel und wägt das zurückbleibende Eisenoxyd.

4 Verhalten gegen o-Xylylenbromid²⁾

Tertiäre aliphatische Amine bilden Diammoniumbromide unter direkter Vereinigung von 2 Mol desamins mit 1 Mol Xylylenbromid

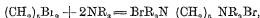


Tertiäre aromatische Amine, auch gemischt fettsäurearomatische reagieren nicht mit Xylylenbromid.

Das Pyridin dagegen bildet ein Xylylendiammoniumbromid.

5 Verhalten gegen 1,5-Dibrompentan³⁾

Es entstehen in allen Fällen ausschließlich Diammoniumbromide



die sich jedoch zur Charakteristik nur dann eignen, wenn eine tertiäre cyclische Base vorliegt, denn die Derivate der Fettreihe¹⁾ sind

¹⁾ Eisenberg, Ann 205, 266 (1880) — Motylowski, B 41, 801 (1908)

²⁾ Scholtz, B 81, 1708 (1898) — Siehe auch S 773

³⁾ v. Baur, B 41, 2164 (1908)

im allgemeinen sehr hygroskopisch, die der aromatischen Reihe entstehen nur langsam

B Trennungsmethoden primärer, sekundärer und tertiärer Basen

1 Trennung der aromatischen primären von den sekundären und tertiären Aminen mittels Citraconsäure Michael, B 19, 1390 (1886)

2 Der sekundären von den tertiären Aminen mittels salpetriger Säure Heintz, Ann 138, 319 (1866)

3 Der primären, sekundären und tertiären Amine mittels Benzaldehydbisulfit und Formaldehydbisulfit D R P 181723 (1907)

4 Der primären, sekundären und tertiären Amine mittels Phenylsulfocblorid S 763

5 Der primären, sekundären und tertiären Amine mittels Oxalsäureäthylesters Hofmann, B 3, 776 (1870)

6 Der tertiären von den primären und sekundären Aminen mittels Ferrocyankalium E Fischer, Ann 190, 183 (1878)

7 Der primären, sekundären und tertiären Basen mittels Schwefelkohlenstoff Hofmann, B 8, 105, 461 (1875) — Grodzki, B 14, 2754 (1881) — Jahn, B 15, 1290 (1892)

8 Der primären von den sekundären und tertiären Basen mittels Metaphosphorsäure Kossel und Schlomann, D R P 71328 (1893) — Schlomann, B 26, 1023 (1893)

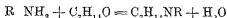
Siehe ferner C Lea, Jb 1861, 493 — Franchimont, Rec 2, 121, 343 (1883) — Hofmann, B 16, 559 (1883) — E Fischer, B 19, 1929 (1886) — Delépine, C r 122, 1064 (1896) — Gaßmann, C r 123, 133 (1897) — Menschutkin, Russ 32, 40 (1900) — Keppich, D R P 125573 (1901) — Potozki und Gwosdow, Russ 35, 339 (1903) — Sudborough und Hibbert, Proc 20, 165 (1904) — Ostromisslensky, B 41, 3024 (1908)

C Quantitative Bestimmung des typischen Wasserstoffs der Amine

1 Titrimetrische Methode von Schiff¹⁾

Primäre und sekundäre Amine reagieren schon bei gewöhnlicher Temperatur auf Aldehyde, wobei unter Wasseraustritt indifferente Körper entstehen

Durch ein Molekül Aldehyd wird daher aus einem Molekül Aminbase ein Molekül, aus einer Immbase ein halbes Molekül Wasser abgespalten Als besonders geeignet zu diesen Umsetzungen hat sich der Önanthlaldehyd erwiesen 139 Volume desselben scheiden nach der Gleichung



2 Atome Wasserstoff als Wasser ab, 0.7 ccm entsprechen also 0.01 g H

¹⁾ Schiff, Spl 3, 370 (1864) — Ann 159, 158 (1871)

Wägt man das Molekulargewicht einer Base oder dessen Multiplum in Zentigrammen ab, so geben je 0.7 ccm der zur vollständigen Reaktion verbrauchten Onantholmenge ein Atom typischen Wasserstoffs an. Löst man 69.5 ccm Onanthol in Benzol zu 100 ccm, so entspricht jeder Kubikzentimeter einem Zentigramm typischen Wasserstoffs.

Ausführung des Versuches

In einem kleinen Reagenszylinder wägt man 2–4 g der Base ab, löst dieselbe im zwei- bis dreifachen Volum Benzol, fügt einige Gramm geschmolzenen Chlorcalcium in erbsengroßen Stückchen zu und läßt das Onanthol oder dessen Lösung in Benzol tropfenweise zufließen. Jeder Tropfen bringt durch Wasserausscheidung eine starke Trübung hervor, welche durch das Chlorcalcium bei schwachem Schütteln sogleich beseitigt wird. Sobald das Onanthol keine Trübung mehr bewirkt, ist der Versuch beendet.

Man setzt am besten zuerst einige Tropfen Onanthol zu, so daß Wasserausscheidung erfolgt, und bringt erst dann das geschmolzene Chlorcalcium in die Flüssigkeit, es umkleidet sich dieses dann sogleich mit einer Wasserschicht, und die weitere Wasserabsorption erfolgt dann mit Leichtigkeit, sobald man die Masse in schwache rotierende Bewegung versetzt. Läßt man aus der Burette einige Tropfen Onanthol auf die Benzollösung fallen, so bildet sich immer eine trübe Schicht, selbst dann, wenn Onanthol im Überschuß in der Flüssigkeit vorhanden ist. Man darf sich durch diese Eischeimung nicht irre leiten lassen und darf die durch Wasserabscheidung hervorgebrachte Trübung erst beurteilen, wenn sich das Onanthol nach schwachem Schütteln mit dem oberen Teile der Benzollösung gemischt hat.

2. Methode der erschöpfenden Methylierung von A. W. Hofmann¹⁾

Primäre, sekundäre und tertiäre Basen sind befähigt, Jodmethyl zu addieren, und zwar werden bei erschöpfender Behandlung mit Jodmethyl und Kali von den primären Basen drei, von den sekundären zwei Methylgruppen, von den tertiären eine Methylgruppe aufgenommen unter Bildung eines quaternären Jodids. Analysiert man dabei sowohl die ursprüngliche Base, als auch das nicht mehr durch kalte Kalilauge veränderliche Endprodukt, am einfachsten durch die Bestimmung des Metalls der entsprechenden Platindoppelsalze, so erhält man Aufschluß über die Zahl der eingetretenen CH_3 -Gruppen.

Noch vorläufiger ist in diesem Falle die Bestimmung der an den Stickstoff gebundenen Alkylgruppen nach J. Heitzig und Hans Meyer²⁾. Die quaternären Jodide führt man entweder durch Schütteln ihrer wässrigen Lösung mit frisch gefälltem Silberchlorid oder durch Behandeln mit Silberoxyd und Ansäuern des Filtrates mit Salzsäure in die Chloride über.

¹⁾ B. 8, 767 (1870) — Winkler, Ann. 72, 159 (1849), 93, 326 (1855).

²⁾ S. 834.

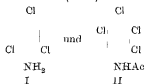
Die Hofmannsche Methode hat, namentlich für die Erforschung der Pflanzenstoffe, sehr großen Wert¹⁾

Ihre Anwendung ist indessen durch die Unfähigkeit mancher, namentlich fettsäurearomatischer und aromatischer Amine sowie Chinolinbasen²⁾ Halogenammoniumverbindungen zu liefern, beschränkt³⁾

Manchmal⁴⁾ reagiert allerdings Dimethylsulfat in Fällen, wo Jodmethyl versagt. Man pflegt dann wohl auch die Base mit Dimethylsulfat, Benzol und Magnesiumoxyd zu kochen⁵⁾ (siehe S. 822)

Daß sich hierbei auch sterische Einflüsse geltend machen können, zeigen die Untersuchungen von E. Fischer und Windaus⁶⁾, Pinnow⁷⁾ und Decker⁸⁾. Danach verhindern bei aromatischen Aminen zwei in den Orthostellungen zur Aminogruppe befindliche Substituenten (Alkyl, Phenyl, Brom, NO₂, NHCOCH₃) die Bildung der quaternären Base vollständig, einfach substituierte Orthostellung erschwert die Alkylierung ebenfalls oder verhindert sie vollständig⁹⁾. Durch Besetzung der Orthostellung wird übrigens selbst die Bildung der sekundären und tertiären Basen sehr erschwert¹⁰⁾ (Vgl. übrigens Pinnow a. a. O.)

Nach dem D. R. P. 180203 (1907) lassen sich die Verbindungen



also primäre diorthohalogenisierte oder einfach orthosubstituierte acylierte Imine in üblicher Weise gar nicht (I) oder nur sehr schwer (II) alkylieren.

Die Alkylierung gelingt aber mit größter Leichtigkeit, wenn man an Stelle der Amine deren Natriumverbindungen mit Halogenalkyl zur Reaktion bringt.

¹⁾ Siehe z. B. Miller, *Arch.* **240**, 494 (1902) — Willstätter und Veraguth, *B.* **38**, 1975 (1905) — Emde, *Arch.* **214**, 250 (1906) — Willstätter und Heubner, *B.* **40**, 3870 (1907) — Willstätter und Bruce, *B.* **40**, 3980 (1907) — Abnormaler Verlauf der Reaktion beim *Comptes Rendus* Hofmann, *B.* **18**, 109 (1885).

²⁾ Decker, *B.* **24**, 1084 (1891), **33**, 2275 (1900), **36**, 261 (1903).

³⁾ Claus und Hirzel, *B.* **19**, 2790 (1886) — Hausseimann, *B.* **34**, 38 (1901) — Wedekind, *B.* **32**, 511 (1899) — Ann. **318**, 90 (1901) — Morgan, *Proc.* **18**, 87 (1902).

⁴⁾ Gadomska und Decker, *B.* **36**, 2487 (1903) — Decker, *B.* **38**, 1144 (1905).

⁵⁾ Beilge, *Diss.*, Leipzig 1904, S. 20.

⁶⁾ *B.* **38**, 345 (1907) (1900) — Siehe auch Hofmann, *B.* **5**, 718 (1872), **18**, 1824 (1885).

⁷⁾ Pinnow, *B.* **32**, 1401 (1899).

⁸⁾ Siehe hierzu auch Bischoff, *Jahrbuch der Chemie* **1908**, 172.

⁹⁾ Pinnow, *B.* **34**, 1129 (1901) — Fries, *Ann.* **346**, 190 (1906) — Jackson und Clarke, *Am.* **36**, 412 (1906).

¹⁰⁾ Effront, *B.* **17**, 2347 (1884) — Friedländer, *M.* **19**, 624 (1898) — Schliom, *J. pr.* **(2)**, **65**, 352 (1902).

a) Darstellung von Natrium- bzw Natriumkaliumaminverbindungen der primären und sekundären aromatischen Amine¹⁾

Dieselben entstehen leicht beim Erhitzen der Basen mit metallischem Natrium und Atzkali, wie aus folgendem Beispiele ersichtlich ist

50 g trockenes, pulverisiertes Atzkali werden in einem eisernen Kessel im Salpeterbade auf 200° Salpeterbadtemperatur gebracht, unter Umrühren 115 g metallisches Natrium eingebracht und nun langsam unter Benutzung eines Rückflußkühlers 475 g Anilin zufließen gelassen. Das Anilin wird rasch und vollständig aufgenommen. Das Reaktionsprodukt besteht aus einer rotbraunen kristallinischen Masse. Metallisches Natrium ist nicht mehr vorhanden.

Je mehr Atzkali angewendet wird und je höher die Temperatur der erhitzten Mischung von Alkali und metallischem Natrium ist, um so rascher reagiert das Amin.

b) Verfahren von Titchelley²⁾ Dasselbe fußt auf der Reaktion zwischen Aminen und Natriumamid und dürfte für die Laboratoriumspraxis vorteilhafter sein als das oben beschriebene.

Es reagieren nur aromatische Amine (Imine), deren Stickstoffrest also durch den negativierenden cyclischen Rest substituiert ist, aber aus dem gleichen Grunde auch aliphatische Säureamide.



Beispiel Natriumdiphenylamin

Ein inniges Gemisch von 10 g Diphenylamin (1 Mol) und 2 g Natriumamid (1 Mol) wird im Leuchtgasstrome erhitzt. Die Reaktion beginnt beim Schmelzpunkte des Diphenylamins (55°) und wird durch Erhitzen auf 200° beendet. Eventuell überschüssiges Diphenylamin verflüchtigt sich, und das Reaktionsprodukt hinterbleibt als in der Kälte rasch kristallisierende, seidenglanzende Nadeln vom Smp 265°.

Die Reaktion ist in wenigen Minuten beendet.

Säureamide reagieren schon in Lösungen, etwa von Benzol. Man kocht 2—4 Stunden mit dem fein gepulverten Natriumamid am Rückflußkühler.

Zur erschöpfenden Methylierung der aromatischen Basen empfiehlt sich das Verfahren von Nolting,³⁾ nämlich Kochen mit Sodaauslösung (3 $\frac{1}{2}$ Mol) und Jodmethyl in 25 Teilen Wasser (3 $\frac{1}{2}$ Mol) am Rückflußkühler. Die Reaktion dauert gewöhnlich ziemlich lange (20—30 Stunden). Basen der Fettreihe pflegt man unter Druck (auf 100—150°) zu erhitzen. Um die Reaktion zu beenden, erhitzen E. Fischer und Windaus das nach Nolting erhaltene Reaktionsprodukt, welches durch Ausathern und Abdampfen des Athers ge-

¹⁾ D P A 42760 (1906) — Zusatz von Katalysatoren E P 11335 (1908)

²⁾ Soc. 71, 464 (1897) — Meunier und Desparmet, C. 144, 273, 1907 — Siehe auch Wohl und Lange, B. 40, 4728 (1907)

³⁾ B. 24, 563 (1891)

wonnen wurde, mit 11 Teilen Jodmethyl und 03 Teilen Magnesiumoxyd im geschlossenen Rohre 20 Stunden auf 100°¹⁾

Der Zusatz des Oxyds, welches frei weidende Säure bindet, hat sich als sehr vorteilhaft erwiesen, weil namentlich freier Jodwasserstoff hier sehr störende Nebenwirkungen haben kann

Das Reaktionsprodukt wird zunächst mit Äther gewaschen und dann zur Lösung des quaternären Jodids mit Wasser oder Alkohol ausgekocht. Zur Reinigung wird es noch aus wässriger Lösung mit starker Natronlauge ausgefällt oder aus Chloroform umkristallisiert, wodurch die Magnesiumsalze leicht entfernt werden

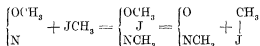
Gegenseitige Verdrängung von Alkylen Wedekind, B 35, 766 (1902) — Scholtz, B 37, 3633 (1904)

Jodhydrate statt Alkylaten Wedekind, B 36, 3797 (1903)

Sehr beachtenswert ist noch eine Beobachtung von Freund²⁾ und von Freund und Becker³⁾, wonach mit der Anlagerung von Methyl an Stickstoff eine Abspaltung von Methyl, welches an Sauerstoff gebunden war, verknüpft sein kann

Ähnliche Beobachtungen haben schon früher Rosei und Heilmann gemacht,⁴⁾ vor allem aber Knorr⁵⁾

Die Reaktion verläuft nach dem Schema



Alkylierung von Basen mittels Dimethylsulfat

Claesson und Lundvall, B 13, 1700 (1880)

Ullmann und Naef, B 33, 4307 (1900)

Ullmann und Wenner, B 33, 2476 (1900)

Ullmann und Marié, B 34, 4307 (1901)

Pinner, B 35, 4141 (1902)

D R P 79703 (1895) — D R P 102634 (1899)

Ullmann, Ann 327, 104 (1903)

Decker, B 38, 1147 (1905)

Feuerlein, Diss, Zürich, 1907

Siehe auch Ann 4 und 5 auf S 820

Verhalten der Schiffischen Basen gegen Jodmethyl Hantzsch und Schwab, B 34, 822 (1901)

¹⁾ B 36, 1968 (1900) — D R P 180203 (1907) — Vgl. Haines und Klamt, B 28, 504 (1895)

²⁾ B 36, 1523 (1903)

³⁾ B 36, 1538 (1903)

⁴⁾ Heilmann, Diss, Marburg 1892 — Siehe auch Wheeler und Johnson, B 32, 41 (1899) — Am 21, 185 (1881), 23, 150 (1882) — Roseo-Schoenmaier, Lehrbuch S. 314, 317 (1901)

⁵⁾ Ann 327, 81 (1903) — B 36, 1272 (1903) — Über Pseudojodalkylate siehe Knorr und Rabe, Ann 298, 42 (1896) — B 30, 927, 929 (1897) — Ann 298, 27 (1896) — Knorr, B 30, 922 (1897), 32, 933 (1897) — Knorr, Ann 328, 78 (1903)

Vierter Abschnitt

Reaktionen der Ammoniumbasen

Die echten Ammoniumbasen reagieren sehr stark alkalisch, ziehen Kohlendioxyd aus der Luft an und lassen sich aus ihren Salzen in der Regel nicht durch Kali oder Natrium, sondern bloß durch feuchtes Silberoxyd abscheiden ¹⁾ In der Chinolinreihe und auch bei gewissen betainartigen Verbindungen der aromatischen Reihe ist übrigens der Ersatz von Halogen bzw. Schwefelsäurerest durch Hydroxyl auch durch Alkali, Bleioxyd und Baryt, selbst durch Ammoniak und Soda ausführbar, ²⁾ wobei indes dann oft statt der primär entstehenden Ammoniumhydroxyde unter Wasserabspaltung tertiäre Basen oder Alkyldenverbindungen entstehen ³⁾

Hantzsch und Kalb ⁴⁾ teilen die Ammoniumhydrate nach dem Grade ihrer Beständigkeit und der Art ihres Zerfalls in drei Klassen ein

1 Stabile Ammoniumhydrate, auch in dissoziierten festen Zustände beständig, also nicht freiwillig zerfallend, in Lösung vollge analoge des Kaliumhydrats, Tetralkylammoniumhydrate

2 Labile Ammoniumhydrate mit Tendenz zum Übergange in Anhydride vom Ammoniumtypus Ammoniumhydrate mit (ein bis vier) Ammoniumwasserstoffatomen Tri-, Di-, Mono-Alkylammoniumhydrate, einschließlich des Ammoniumhydrates selbst Schwache Basen

3 Labile Ammoniumhydrate mit der Tendenz zur Bildung von Pseudoammoniumhydraten ⁵⁾ Nur in völlig dissoziiertem Zustande als labile Phase aus den echten Ammoniumsalzen primär entstehend, aber selbst in wässriger Lösung mehr oder minder rasch in die in fester Form stabilen isomeren Pseudobasen übergehend. Hierher gehören die meisten Ammoniumhydrate mit ringförmiger oder auch doppelter, namentlich chinoider Bindung zwischen Ammoniumstickstoff und Kohlenstoff. Pseudoammoniumhydrate sind also die meisten (wenn nicht alle) festen Basen, die aus den Jodalkylaten pyridinähnlicher Basen, namentlich der Chinolin- und Acridinreihe, aber

¹⁾ Abscheidung durch Kali in alkoholischer Lösung Walker und Johnston, Soc. 87, 955 (1905)

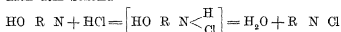
²⁾ Feer und Königs, B. 18, 2397 (1885) — Fischer u. Kohn, B. 19, 1040 (1886) — Conrad und Eckhardt, B. 22, 76 (1889) — Claus und Howitz, J. pr. (2) 43, 528 (1891)

³⁾ Claus, J. pr. (2), 46, 107 (1892)

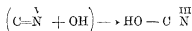
⁴⁾ B. 31, 3109 (1898)

⁵⁾ Literatur über Pseudoammoniumbasen Rosei, Ann. 272, 221 (1892) — Hantzsch, B. 32, 595 (1899) — Kehrmann, B. 32, 1043 (1899) — Hantzsch und Kalb, B. 32, 3109 (1899) — Baillie und Tafel, B. 32, 3207 (1899) — Hantzsch u. Sebaldt, Z. phys. 30, 258 (1899) — Hantzsch und Ostwald, B. 33, 278 (1900) — Kehrmann, B. 33, 490 (1900) — Hantzsch, B. 33, 752 (1900) — Decker, B. 33, 1715, 2273 (1900) — Hantzsch, B. 33, 3683 (1900)

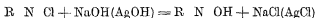
auch die, welche aus vielen Farbstoffsalzen von chinoider Natur entstehen. Ueberhaupt gehört die ganze Gruppe der sogenannten atherloslichen Ammoniumbasen, also die angeblichen Ammoniumhydrate mit abnormen Eigenschaften (neutraler Reaktion, Unlöslichkeit in Wasser, Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln), vielmehr den Pseudoammoniumbasen zu, die nur deshalb starke Basen sind, weil sie scheinbar direkt, tatsächlich aber unter Konstitutionsveränderung, wieder mit Säuren in echte Ammoniumsalze übergehen, etwa nach dem Schema



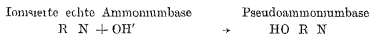
Diese Umwandlung der echten, primär gebildeten Ammoniumhydrate in die Pseudoammoniumhydrate erfolgt dadurch, daß sich das ursprünglich am Ammoniumstickstoff befindliche, abdissoziierte basische Hydroxyl an einem Kohlenstoffatom des mehrwertigen Radikals festsetzt. Man kann sagen, daß sich hierbei ein zusammengesetztes organisches Alkali in ein indifferentes organisches Hydrat verwandelt, oder mit anderen Worten die Pseudoammoniumbasen sind (meistens) Carbinole. Die Umwandlung läßt sich also so darstellen



Diese Isomerisation eines „zusammengesetzten Alkalihydrates“ in eine echte organische Verbindung läßt sich, ganz wie die Bildung von Pseudosäuren aus den Salzen echter Säuren, durch das Vorhandensein sogenannter „zeitlicher oder abnormer Neutralisationsphänomene“¹⁾ — und zwar bisweilen mit quantitativer Schärfe — nachweisen. Aus echten (ringförmigen oder chinoiden) Ammoniumchloriden wird also durch Natrium oder Silberoxyd primär eine Lösung einer äußerst starken Base vom Dissoziationsgrade des Kalis erzeugt



Die Ionen dieser echten Ammoniumbase treten aber allmählich zu der undissoziierten Pseudobase zusammen und verschwinden schließlich vollkommen, da die anfangs sehr stark alkalische Lösung unter Ausscheidung der kaum löslichen Pseudobase neutral wird

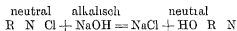


So stellt sich der stationäre Endzustand in dem oben formulierten System nicht augenblicklich sondern erst nach einer gewissen Zeit langsam her (zeitliche oder langsame Neutralisation). Quantitativ verfolgen lassen sich diese Phänomene hier natürlich auch durch Leitfähigkeitsbestimmungen. Die meisten Umwandlungen

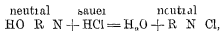
¹⁾ B 32, 57b (1890)

echter Ammoniumbasen in Pseudoammoniumbasen vollziehen sich aber so rasch, daß man dieselben elektisch gerade noch in ihren letzten Stadien, manchmal sogar gar nicht mehr nachweisen kann. Aber auch in diesen Fällen läßt sich alsdann (wie bei Pseudosäuren) die konstitutive Verschiedenheit zwischen den echten Ammoniumsalzen und den Pseudoammoniumhydraten durch die „abnormalen Neutralisationsphänomene“ nachweisen, denn wird aus einem neutral reagierenden Ammoniumchlorid ein ebenfalls neutral reagierendes (nicht leitendes) Hydrat erhalten, so ist letzteres nicht ein echtes Ammoniumhydrat, sondern ein Pseudoammoniumhydrat. Oder umgekehrt wenn eine solche neutral reagierende Base nicht der Erwartung gemäß, wie z. B. die Aminebasen, ein sauer reagierendes, hydrolytisch gespaltenes Chlorid, sondern ein Neutralsalz erzeugt, so sind die ursprüngliche Base und das gebildete Salz konstitutiv verschieden, erstere ist also eine Pseudoammoniumbase. Die Bezeichnung dieser Vorgänge als „abnorme“ Neutralisationsphänomene rechtfertigt sich am deutlichsten dadurch, daß man die Bildung von Pseudobasen (wie die von Pseudosäuren) einfach durch Titration nachweisen kann, versetzt man z. B. ein Neutralsalz, dessen echte Ammoniumbase sich äußerst rasch zur Pseudoammoniumbase isomerisiert, mit Natron, so bleibt die ursprünglich neutrale Lösung, trotz Zufügen des Alkalis so lange neutral, bis alles Ammoniumsalz zersetzt, d. i. in Alkalichlorid und indifferente Pseudobase verwandelt ist. Es wird also das Alkali, die stärkste Base, nicht durch eine saure Flüssigkeit, sondern (wenigstens scheinbar) durch ein Neutralsalz neutralisiert. Oder umgekehrt wenn die stärksten Säuren nicht durch basische, sondern durch indifferente Stoffe unter Bildung von Neutralsalzen neutralisiert werden, so sind die betreffenden indifferenten Stoffe keine echten Basen, sondern Pseudobasen.

Diese abnormen Neutralisationserscheinungen lassen sich — unter Nichtberücksichtigung der häufig kaum oder gar nicht mehr nachzuweisenden echten Ammoniumbase — folgendermaßen darstellen:



und umgekehrt



wobei im letzteren Falle aus der Pseudobase wohl nicht direkt das Chlorid der echten Ammoniumbase, sondern zuerst ein Additionsprodukt



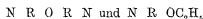
entstehen durfte, das erst unter Abspaltung von Wasser das quaternäre Chlorid R N Cl liefert

Auch gewisse rein chemische Reaktionen können gelegentlich zur Diagnose von Pseudobasen dienen. Dieselben beruhen, wie die entsprechenden Reaktionen von Pseudobasen, auf ihrer Indifferenz, sind also mehr negativer Art. Wie z. B. manche Pseudosäuren (z. B. echtes Phenylnitromethan, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NO_2$, echte primäre Nitrosamine, $R \cdot NH \cdot NO$) nur mit wässrigem, nicht aber mit trockenem Ammoniak Ammoniumsalze der echten Säuren (z. B. $C_6H_5 \cdot CH \cdot NO \cdot ONH_2$, $R \cdot N \cdot N \cdot ONH_2$) bilden, so erzeugen auch gewisse Pseudoammoniumbasen mit trockenen Säureanhydriden (z. B. CO_2 , HCN) keine Salze, in beiden Fällen aus demselben Grunde, weil die Salzbildung der Pseudoverbindung nicht direkt, sondern nur indirekt erfolgt, und zur Umlagerung in die salzbildende Form vielfach bei Pseudosäuren Hydroxylionen, bei Pseudobasen Wasserstoffionen erforderlich sind.

Dem Verhalten der Hydrate entspricht das Verhalten der Cyanide. Aus solchen Ammoniumsalzen, welche durch Alkalien in Pseudoammoniumbasen übergehen, bilden sich durch Alkylcyanide häufig zuerst die isomeren echten Ammoniumcyanide $R \cdot N \cdot CN$, die dem $K \cdot CN$ ganz analog sind, aber wie sich das Ammoniumhydrat zum nicht dissoziierten Pseudoammoniumhydrat isomerisiert, so geht auch das echte Ammoniumcyanid allmählich in das nicht dissoziierte Pseudoammoniumcyanid über, welches sich durch seine Säurestabilität Unlöslichkeit in Wasser, Löslichkeit in indifferenten Flüssigkeiten, ebenso als echte organische Verbindung von dem ihm isomeren ionisierten Salze unterscheidet, wie die Pseudobase von der echten Base.

Andere „abnorme“ Reaktionen der labilen, in Pseudobasen übergehenden (ringförmigen oder chinoiden) Ammoniumhydrate.

Aus gewissen echten, isomeren, labilen Ammoniumhydraten entstehen statt der isomeren Pseudobasen vielmehr Anhydride, und bei Anwesenheit von Alkohol Alkoholate. Diese den Pseudobasen in jeder Hinsicht ähnlichen Verbindungen besitzen auch die Konstitution von Pseudo-, also Carbinolderivaten, sie sind also atherartige Verbindungen von der Formel



Endlich ist die auffallende Reaktionsfähigkeit der hier besprochenen Verbindungen hervorzuheben. So bilden sich aus vielen Pseudobasen, die doch Carbinole und sogar bisweilen tertiäre Alkohole sind, mit einer überraschenden Leichtigkeit durch Berührung mit Äthylalkohol quantitativ die betreffenden Alkoholate, noch größer aber ist die Reaktionsfähigkeit der ionisierten echten Basen, während sie sich in Pseudobasen umwandeln. So entstehen die erwähnten Pseudoammoniumcyanide, $CN \cdot R \cdot N$, meist überhaupt nicht aus den Pseudobasen, $HO \cdot R \cdot N$, durch Blausäure, sondern nur aus

den echten Basen, so daß gerade die in Umwandlung begriffene labile Form ganz besonders reaktionsfähig ist

Unter den Farbbasen kann man ebenfalls zwischen umlagerungsfähigen und nicht umlagerungsfähigen unterscheiden. Zu den ersteren gehören die Basen der Di- und Triphenylmethanreihe, dann gewisse Azoniumfarbstoffe, wie die Rosindone, Rosinduline und das Flavindulin. Nicht umlagerungsfähig sind die Basen der Safranine und Thiazine (Gruppe des Methylenblaus), weil sie in keine isomere Form mit anderer Stellung des Hydroxyls umstellbar sind.

Die Tendenz zur Isomerisation ringförmiger Ammoniumhydrate in Pseudobasen verhält sich im allgemeinen umgekehrt wie die Festigkeit des Ringes, dem der Ammoniumstickstoff eingetugt ist, sie ist im übrigen durch die Neigung des Hydroxylsauerstoffs bedingt, sich an ein positiveres Element, namentlich Kohlenstoff zu legen. So sind die Alkylpyridiniumhydrate am stabilsten und erzeugen überhaupt keine glatten, sondern tief eingreifend veränderte Umwandlungsprodukte. Alkylchinolinumhydrate und Isochinolinumhydrate gehen langsam in Verbindungen vom Pseudotypus über, Alkylacridiniumhydrate isomerisieren sich in der Regel so rasch, daß nur besonders schwerfällige Moleküle, wie z. B. die Basen aus Phenylacridin, vorübergehend in der Form der echten Ammoniumhydrate bestehen.

Ausführung der Leitfähigkeitsbestimmungen bei Ammoniumhydraten

Da alle echten Ammoniumhydrate die Stärke des Kalis besitzen, so macht sich auch bei den Leitfähigkeitsbestimmungen der „Kohlensäurefehler“ mehr oder minder geltend, demzufolge wegen der Absorption der Kohlensäure aus der Luft, ja schon wegen des Kohlensäuregehaltes des Wassers die Bildung von Carbonat und damit ein Rückgang der Leitfähigkeit, namentlich bei starken Verdünnungen kaum vermeidlich ist. Zur tunlichsten Ausschließung dieser Fehlerquelle empfiehlt es sich, alles Operieren mit den Lösungen der freien Basen dadurch auf ein Minimum zu reduzieren, daß man entweder die Lösungen ihrer Sulfate in kohlensäurefreiem Leitfähigkeitswasser durch die genau berechnete Menge Baryt oder die ihrer Haloidsalze durch Silberoxyd direkt im Leitfähigkeitsgefäße zersetzt und die so erhaltenen Flüssigkeiten ohne Rücksicht auf das in ihnen suspendierte Bariumsulfat bzw. Silberhaloid unfiltriert möglichst rasch mißt.

Die „Barytmethode“ verdient an sich deshalb den Vorzug vor der „Silbermethode“, weil letztere stets einen geringen Überschuß von Silberoxyd erfordert, wodurch leichter Verunreinigungen möglich sind und auch leicht etwas Base frei wird. Für exakte Messungen wäre natürlich die Leitfähigkeit des Bariumsulfats bzw. Silberoxyds in Abzug zu bringen, doch ist dies bei mittleren Verdünnungen meist nicht nötig.

Quantitative Bestimmung der quaternären Basen

Die quaternären Basen werden in Form ihrer Salze (Jodide, Chloride oder Sulfate) oder als Doppelverbindungen mit Quecksilberchlorid, Platinchlorid oder Goldchlorid analysiert.

Besonders geeignet zur Isolierung und Reinigung derselben sind die schwerlöslichen Verbindungen mit Ferrocyanwasserstoffsäure,¹⁾ welche zwar selbst im allgemeinen nicht leicht analysenrein zu erhalten sind, aber durch einfache Reaktionen die freien Hydroxyde oder Salze gewinnen lassen. Die Entfernung der Ferrocyanwasserstoffsäure gelingt am besten durch Zersetzung der in Wasser suspendierten Salze mit einem geringen Überschuß von Kupfersulfat in gelinder Wärme. Aus der vom Ferrocyan Kupfer abfiltrierten Lösung fällt man das überschüssige Kupfer und die Schwefelsäure mit Barythydrat, entfernt den Überschuß des letzteren entweder durch Kohlensäure oder durch die äquivalente Menge Schwefelsäure und erhält durch Verdunsten des Filtrates die freien Ammoniumhydroxyde resp. die Carbonate, aus welchen nach Beheben aller anderen Salze dargestellt werden können.

Fünfter Abschnitt

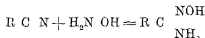
Bestimmung der Nitrilgruppe.

Qualitative Reaktionen der Nitrilgruppe

1. Verseifbarkeit zu Säureamid und Säure, siehe unter „Quantitative Bestimmung“.

2. Überführbarkeit in Amidoxime.

Mit Hydroxylamin vereinigen sich die Nitrile nach der Gleichung ²⁾

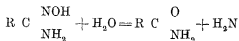


zu Amidoximen, die sowohl mit Mineralsäuren als auch mit Basen Salze bilden.

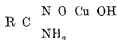
Eisere sind beständig, letztere zerfallen leicht, bei Gegenwart von Wasser.

¹⁾ E. Fischer, Ann 190, 188 (1876).

²⁾ Lossen, Ann Suppl. 6, 234 (1864) — Lossen und Schifferdecker, Ann 166, 295 (1873) — Nordmann, B 17, 2746 (1884) — Tiemann, B 17, 126 (1884), 18, 1060 (1885), 22, 2391 (1889), 24, 435, 3420, 3648 (1891) — Tiemann und Krüger, B 17, 1085 (1884) — Jacoby, B 19, 1509 (1886) — Freund und Lenz, B 24, 2154 (1891) — Freund und Schönfeld, B 34, 3355 (1891) — Norstedt u. Wahlfoß, B 25, R 637 (1892) — Fieselles und Wahlfoß, B 25, R 636 (1892) — Eitner und Wetz, B 26, 2844 (1893) — Ley, B 31, 240 (1898) — Troger und Volkmar, J pr (2), 71, 236 (1905) — Troger und Lindner, J pr (2), 78, 1 (1908).



Besonders charakteristisch sind die basischen Kupfersalze



welche beim Vermischen von Amidoximlosungen mit Fehlingscher Losung entstehen¹⁾ Einwirkung von salpetriger Saure, fuhrt die Amidoxime ebenfalls in Saureamide uber

Beispiel Ueberfuhung von Bisbenzoylcyanid in das Amidoxim $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2$ ²⁾

Eine Losung von 14 g Bisbenzoylcyanid in etwa 50 ccm Methylalkohol wird sehr vorsichtig auf 3° unterkuhlt, und mit einer ebenfalls stark gekuhlten Losung von freiem Hydroxylamin in Methylalkohol (aus 52 g salzsaurem Hydroxylamin und 16 g Natrium) versetzt Die Flussigkeit bleibt noch kurze Zeit klar, dann scheidet sich das Reaktionsprodukt in kleinen Krystallen ab Man laßt zwei Stunden in Eiswasser stehen, filtriert ab, wascht mit Methylalkohol, dann mit Ather aus, und trocknet im Vakuum uber Schwefelsaure Ausbeute 14 g Zur Analyse wurde das Produkt sehr vorsichtig aus warmem Methylalkohol umkrystallisiert, und mit Ather ausgewaschen Die Verbindung ist in Alkalien mit gelber Farbe loslich, die wasserige Losung gibt die Eisenchloridreaktion

Die Amidoxime geben Methyl- und Benzylather

Uber die Darstellung derselben Troger und Lindner, J pr (2), 78, 8 (1908)

Zur

quantitativen Bestimmung der Gruppe—C≡N

verseift man die Substanz und bestimmt entweder das gebildete Ammoniak oder die entstandenen Carboxylgruppen

Die Verseifung der Nitrilgruppe³⁾ geht gewohnlich durch mehrstundiges Kochen der Substanz mit Salzsäure⁴⁾ in diesem Falle destilliert man einfach die mit Lauge ubersattigte verseifte Substanzlosung zum groÙten Teil ab und fangt das ubergehende Ammoniak in titrierter und gemessener Salzsäure auf

Oftmals erhalt man gute Resultate beim Stehenlassen des Nitrils (ev in Kaltemischung) mit der homogenen Flussigkeit, die aus 100 ccm Ather und 60 ccm rauchender Salzsäure entsteht⁵⁾

¹⁾ Schiff, Ann 321, 365 (1902)

²⁾ Diels und Pillow, B 41, 1899 (1908)

³⁾ Siehe hierzu auch Rabaut, Bull (3), 21, 1075 (1899)

⁴⁾ B 10, 430, 845 (1877) 27, 1295 (1894), 31, 1898 (1898) — Ann 194, 261 (1878), 266, 187 (1891) — Alkoholsche Salzsäure kann das entsprechende Carboxathylderivat liefern Diels und Pillow, B 41, 1894 (1908)

⁵⁾ Fittig, Ann 299, 25 (1898), 353 11 (1907)

Außer Salzsäure werden zur Verseifung von Nitrilen noch Bromwasserstoffsäure¹⁾, Jodwasserstoffsäure²⁾ und starke Schwefelsäure³⁾ benutzt.

Laßt sich die Verseifung nur durch wässrige oder alkoholische⁴⁾ Lauge erzielen, so wird man zur Absorption des Ammoniaks eine Versuchsanordnung ähnlich dem Zeiselschen Methoxylapparate verwenden und kohlensäurefreie Luft durch den Apparat schicken. In den Waschapparat kommt konzentrierte Lauge.

Im Kolbenrückstand findet sich dann das Alkalisalz der gebildeten Säure, das nach einer der beschriebenen Methoden analysiert wird.

Das Ammoniak wird in diesem Falle am besten als Platinsalmiak bestimmt.

Auch der Verseifung der Nitrilgruppe⁵⁾ können sich sterische Hinderungen in den Weg stellen, wie dies bei ortho-⁶⁾ und diorthosubstituierten Nitrilen namentlich A. W. von Hofmann⁷⁾, Kuster und Stallburg⁸⁾, Cain⁹⁾ und V. Meyer und Erb¹⁰⁾, sowie Sudborough¹¹⁾ gefunden haben¹²⁾.

Während bei derartigen Nitrilen selbst andauerndes Erhitzen mit Salzsäure im Rohre und bei hohen Temperaturen ohne Einwirkung bleibt, laßt sich durch andauerndes Kochen mit alkoholischem Kali oder mit Barytwasser¹⁾ fast immer Überführung in das Säureamid erzielen, welches dann nach Bouveault¹⁴⁾ verseift wird (Hantzsch und Lucas¹⁵⁾, V. Meyer¹⁶⁾, V. Meyer und Erb¹⁷⁾).

Zur Verseifung von Cyanmesitylen ist 72stündiges Kochen,¹⁷⁾ zur Bildung der Triphenylsigmäsäure⁸⁾ 50stündiges Erhitzen des Nitrils mit alkoholischem Kali am Rückflußkühler erforderlich.

¹⁾ Gabriel und Posner, B 27, 2403 (1894) — Gabriel und Eschenbach, B 30, 3019 (1897).

²⁾ Janssen, Ann 250 138 (1889) — Diels und Pillow, B 41, 1898 (1908).

³⁾ Siehe nächste Seite, ferner Bogert und Hard, Am Soc 25, 935 (1903).

⁴⁾ Amylalkoholische Lauge Ebert und Meisz, B 9, 606 (1876).

⁵⁾ Siehe S 548.

⁶⁾ Hans Meyer, M 23, 905 (1902).

⁷⁾ B 17, 1914 (1884), 18, 1825 (1885) — J pr (2), 52, 431 (1895).

⁸⁾ Ann 278, 209 (1893).

⁹⁾ B 28, 969 (1895).

¹⁰⁾ B 29, 834, Ann (1896).

¹¹⁾ Soc 67, 601 (1895).

¹²⁾ Siehe ferner Keischbaum, B 28, 2800 (1895) — Claus und Herbay, Ann 265 370 (1891) — Jacobsen, B 22, 1222 (1889) — Bogert und Hard, Am Soc 25, 935 (1903) — Flaecher, Diss, Heidelberg 1903, S 14.

¹³⁾ Friedländer und Weisberg, B 28, 1841 (1895).

¹⁴⁾ S 847.

¹⁵⁾ B 28 748 (1895).

¹⁶⁾ B 28, 2782 (1895).

¹⁷⁾ B 29, 834 (1896).

Sudborough¹⁾ fñhrt resistente Nitrile durch einstundiges Erhitzen mit der 20–30fachen Menge 90proz Schwefelsäure auf 120 bis 130° in das Saureamid über, das dann mit salpetriger Säure²⁾ in das Carboxylderivat verwandelt wird.

Hydroxycyanacamphei ist gegen Alkalien unbeständig, widersteht aber kochender Salzsäure. Durch Eintragen in kalte rauchende Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur und nachfolgendes Verdünnen mit Wasser geht dieser Körper in das zugehörige Saureamid über, welches durch andauerndes Kochen mit rauchender Bromwasserstoffsäure verseift werden kann³⁾.

Über Darstellung von Saureamiden mit konzentrierter Schwefelsäure aus dem zugehörigen Nitril siehe auch Munch⁴⁾.

Gewisse diorthosubstituierte Nitrile, wie das viem Tetrabrombenzonitril, das asymmetrische Tetrabrombenzonitril (Claus und Wallbaum⁵⁾) und das 6-Nitrosahexylsaurenitril⁶⁾ lassen sich auf keinerlei Weise verseifen⁷⁾. Siehe Knoevenagel und Mercklin, B 37 4092 (1904).

Man kann auch nach Radziszewsky⁷⁾ das Nitril durch Behandeln mit alkalischer Wasserstoffsuperoxydlosung bei 40° in Amid überführen und dieses untersuchen. Auf diese Art gelang es auch Friedlander und Weisberg, das sehr resistente Nitronaphthohnitril in sein Amid überzuführen⁸⁾. Indes ist diese Methode nach Versuchen von Deinert⁹⁾ nicht allgemein ausführbar, da sich auch hier steife Behinderungen geltend machen können.

Sechster Abschnitt

Isonitrilgruppe.

Qualitative Reaktionen der Carbylamine (Isonitrile¹⁰⁾) $RN \cdot C$

¹⁾ Durch Mineralsäuren werden dieselben in Ameisensäure und primäre Amine gespalten, ebenso beim Erhitzen mit Wasser auf 180°



2 Fettsäuren verwandeln in substituierte Fettsäureamide

¹⁾ Soc 67 601 (1895)

²⁾ S 847

³⁾ Friedlander und Weisberg, B 28, 1841 (1895)

⁴⁾ B 29, 64 (1896) — Bogert und Hard, Am Soc 25, 935 (1903)

⁵⁾ J pr (2), 56, 52 (1897)

⁶⁾ Anvers und Walker, B 81, 3044 (1898)

⁷⁾ B 18, 355 (1885) — Rupe und Majewski, B 33, 343 (1900)

⁸⁾ Lapworth und Chapman, Soc 79, 382 (1901)

⁹⁾ J pr (2), 52, 431 (1895)

¹⁰⁾ Lücke, Ann 112, 316 (1859) — Hofmann, Ann 144, 114 (1867) — Gautier, Ann Chim Phys (4), 17, 203 (1868) — Ann 145, 119 (1868) 116 107 (1868) 149, 29, 155 (1869), 151, 230 (1869) 152 222 (1869) — B 8, 766

3 Im Gegensatz zu den Nitrilen addieren die Carbylamine Jodalkyl

4 Quecksilberoxyd wird unter Bildung von Isocyansaurethern zu Metall reduziert

5 Die Carbylamine addieren Salzsäure und Brom

6 Beim Erhitzen werden sie zumeist in die zugehörigen Nitrile umgewandelt

7 Die Carbylamine sind alle durch einen höchst widerwärtigen Geruch ausgezeichnet

8 Zur Unterscheidung der Nitrile von den Isonitrilen kann auch das Verhalten derselben gegen Cyansilber dienen, welches sich in den flüssigen Isonitrilen unter Wärmeentwicklung löst (Doppelsalzbildung), während es von den Nitrilen unangegriffen bleibt ¹⁾ — Bestimmung von Isonitrilen neben Nitrilen Wade a. a. O., S. 1598

Verhalten von Nitrilen und Isonitrilen gegen Metallsalze Hofmann und Bugge, B 40, 1772, 3759 (1907) — Ramberg, B 40, 2578 (1907) — Guillemard, Bull (4), 1, 530 (1907)

9 Bemerkenswert ist die Beobachtung von Kaufler, daß der Eintritt von Isonitrilgruppen in das Phenolmolekül Kahunloschkeit bedingen kann, wie die Untersuchung des 1 3 5 Trimethyl 2 Oxy-4 6-Disocyanbenzols



ergab ²⁾

Quantitative Bestimmung der Isonitrilgruppe ³⁾

1 Durch Alkalyhypobromite oder durch Brom in Gegenwart von Wasser werden die Carbylamine in der Kalte volls. andig zerstört, wobei der zweierwertige Kohlenstoff als Kohlendioxyd abgespalten wird

2 Oxalsäurelösung wird in der Kalte unter Entwicklung eines aus gleichen Volumen Kohlenoxyd und -dioxyd bestehenden Gasgemisches zersetzt

So entwickeln 4 Moleküle Äthylcarbylamin in Gegenwart einer konzentrierten Oxalsäurelösung 3 Moleküle Kohlendioxyd

(1870) — Weith, B 6, 210 (1873) — Tscherniak, Bull (2), 30, 185 (1878) — Calmels, J pr (2) 30, 319 (1884) — Bull (2), 43, 82 (1885) — Liubawin, Russ 17, 194 (1885) — Senf, J pr (2), 35, 516 (1887) — Nef, Ann 270, 267 (1892), 280, 291 (1894), 300, 154 (1899) — Grassi Cristaldi und Lambardi, Gazz 25 224 (1895) — Kaufler, B 34, 1577 (1901) — M 22, 1073 (1901) — Kaufler u Pomeranz, M 22, 492 (1901) — Guillemard, C r 143, 1158 (1906)

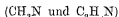
¹⁾ E Meyer, J pr (1), 68, 285 (1856) — Wade, Soc 31, 1613 (1902)

²⁾ M 22, 1032 (1901)

³⁾ Guillemard, C r 143, 1158 (1906)

Siebenter Abschnitt

Nachweis von an Stickstoff gebundenem Alkyl



Ob überhaupt Methyl oder Athyl an den Stickstoff gebunden ist, laßt sich nach der weiter unten beschriebenen Methode von Herzig und Hans Meyer bestimmen. Welches oder welche Alkyle vorhanden waren, ist dagegen durch dieses Verfahren im allgemeinen nicht zu erkennen.

Man wird, falls eine diesbezügliche Entscheidung zu treffen ist, entweder aus einer größeren Menge Substanz das Jodalkyl als solches zu gewinnen trachten, indem man das Jodhydrat der Base destilliert,¹⁾ oder man destilliert die Base mit Kalilauge oder Baryt²⁾ und untersucht das Pikrat oder Platindoppelsalz der übergehenden Amine, nachdem man ihre Chlorhydrate durch absoluten Alkohol von Salznak getrennt hat, eventuell in Chloroform löst.

Die nach letzterer Methode gewonnenen Resultate sind indessen mit Vorsicht aufzunehmen,³⁾ da bei der durch die Kalilauge bewirkten Spaltung oftmals Alkylgruppen entstehen, die in der Substanz nicht praformiert waren.

So hat Oechsner de Koning beim Cinchonin, das keine an den Stickstoff gebundene Alkylgruppe besitzen kann, Methylamin gefunden,⁴⁾ E Meick⁵⁾ erhielt aus Pilocarpidin mit 50proz Kalilauge bei 200° Dimethylamin, obwohl auch dieses Alkaloid nach Herzig und Hans Meyer am Stickstoff nicht alkylirt ist,⁶⁾ weiter wurde bei einzelnen Substanzen die Abspaltung von Mono-, Di- und Trimethylamin konstatiert, oder die Resultate waren je nach den Versuchsbedingungen verschieden.

So spaltet nach Skraup und Wigmann⁷⁾ das Morphin Methylathylamin ab, das Methylmorphiumein Trimethylamin und Athyldimethylamin, nach Knorr⁸⁾ aber Dimethylamin.

Das Arecan



¹⁾ Ciamician und Boeiss, B 29, 2474 (1896)

²⁾ Ackermann und Kutscher Z. physiol 49, 47 (1906), 56, 220 (1908)

³⁾ J Herzig und Hans Meyer, M 18, 382 (1897)

⁴⁾ Ann. Chem. Phys. (5), 27, 464 (1881)

⁵⁾ Bericht über das Jahr 1896, S. 11

⁶⁾ M 18, 381 (1897)

⁷⁾ M 10, 732 (1880)

⁸⁾ B 22, 1813 (1889)

dessen Konstitution durch seine Bildung aus Guvacin vollkommen sicher gestellt ist, liefert beim Erhitzen mit Wasser unter Druck Trimethylamium ¹⁾

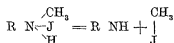
Daß auch beim Erhitzen der Jod(Chlor-)hydrate selbst unter besonderen Umständen Alkylgruppen an den Stickstoff treten können, wird S 839 näher erläutert werden

Die Tabelle auf S 835 gibt die bekannten Konstanten der Alkylamine, soweit sie für die Untersuchung von Wichtigkeit sind

1 Quantitative Bestimmung der Methylamidgruppe

Methode von J Herzig und Hans Meyer ²⁾

Die Jodhydrate am Stickstoff methylierter Basen spalten beim Erhitzen auf 200—300° nach der Gleichung



Jodmethyl ab welches nach Art der Zeiselschen ³⁾ Methode bestimmt wird

Der Apparat unterscheidet sich von dem Zeiselschen nur durch die Form des Gefäßes, in welchem die Substanz erhitzt wird. Dasselbe besteht, wie die Figur 220 zeigt, aus zwei Kolbchen, a und b, welche miteinander verbunden sind, und einem mittels Korkstopfens angesetzten Aufsatz c

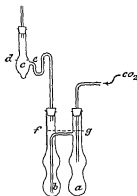


Fig. 220

a) Ausführung der Bestimmung, wenn nur ein Alkyl am Stickstoff vorhanden ist

0,15—0,3 g Substanz (freie Base oder Jodhydrat ⁴⁾) werden in das Kolbchen a hineingewogen und mit so viel Jodwasserstoffsäure übergossen, daß dieselbe, aus dem Doppelkolbchen vertrieben und im Aufsatzrohr angesammelt, bis zur Linie d-e reichen soll, so daß das abstromende Kohlendioxyd durch die Jodwasserstoffsäure streichen muß,

wodurch es mitgerissene basische Produkte zurückgehalten werden

Außerdem wird noch in a die etwa fünf- bis sechsfache Menge der Substanz an festem reinem Jodammonium hinzugefügt

¹⁾ Jahns, Arch. 229, 703 (1891)

²⁾ B 27, 319 (1894) — M 15, 613 (1894), 16, 599 (1895), 18, 379 (1897)

³⁾ Siehe S 726 ff

⁴⁾ Resp. Chlor (Brom-)Hydrat oder Nitrat, siehe S 838

Base	NH_2CH_3	$\text{NH}(\text{CH}_3)_2$	$\text{N}(\text{CH}_3)_3$	$\text{NH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	$\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	$\text{NHCH}_2\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$
Chlorhydrat	Smp 225—226° Kp 225—230°	Smp 171°	Smp 271—275°	Smp 100° Kp 315—320°	Smp 224° Kp 320—330°	Smp 136—130°		Smp 248—250°
Nitrat	100°	73—74°	153°		99—100°			98—99°
Pikrat	215° (orangefot)	155—156° (orangegelb)	216° (zitronengelb)	165° (gelb)				
Chloraurat			Smp 250° u. Zers			179—180°	Smp 208° zers 220—222°	
Chlorplatinat	217—220°	über 265° ungeschmolzen	242—243° u. Zers	218° u. Zers		207—208°	Zers gegen 240°	
Anmerkung	Chlorhydrat in Chloroform unlöslich Pikrat löslich in 75 T Wasser von 11°	Chlorhydrat in Chloroform unlöslich Pikrat löslich in 56 T Wasser von 11°	Pikrat löslich in 77 T Wasser von 11° Pikrolonat Smp 252° Salz mit 2 HgCl ₂ Smp 112°	Pikrat löslich in 67 T Wasser von 11° Diovalat Smp 112—114° Saures saures Salzsmp 142—143°	Chlorhydrat löslich in Chloroform	Diovalat Smp 154—155°		Bromhydrat Smp 248—250°

Das Aufsatzrohr c wird unmittelbar an dem Kühler des Zeiselschen Apparates angebracht und mittels des in das Kolbchen a hineinragenden Rohrchens durch den Apparat Kohlendioxyd geleitet¹⁾

Das Kolbchen b wird mit Asbest gefüllt und auch in a ein wenig desselben — zur Verhinderung von Siedeverzügen — gebracht

Den Kohlendioxydstrom läßt man etwas rascher durchstreichen, als bei der Methoxylbestimmung üblich ist, um das Jodalkyl rasch zu entfernen und so eine etwaige Wanderung des Alkyls in den Kern zu vermeiden

Man muß daher bei dieser Bestimmungsmethode stets auch das zweite Silbernitratkolbchen vorlegen

Das Erhitzen wird in einem durch eine Wand in zwei Teile geteilten Sandbade aus Kupfer mit einem Boden aus Eisenblech vorgenommen, welches derart gebaut ist, daß das Doppelkolbchen bis zur Linie fg im Sande stecken kann

Zuerst wird die eine Kammer, in welcher sich das Kolbchen a befindet, durch einen starken Bienenröhrl, während durch den Apparat ein Strom von Kohlendioxyd streicht

Die in a befindliche, überschüssige Jodwasserstoffsäure destilliert in das Kolbchen b, zum Teile aber gleich in das Aufsatzrohrchen c Nach und nach wird dann auch die zweite Kammer mit Sand gefüllt und so auch b direkt erhitzt²⁾

Die Jodwasserstoffsäure sammelt sich sehr bald ganz im Aufsatzrohr an, so daß die Kohlensäure durch dieselbe durchglücken muß, im Kolbchen a bleibt das Jodhydrat der Base zurück

Kurze Zeit, nachdem die Jodwasserstoffsäure das Doppelkolbchen verlassen hat, beginnt die Zersetzung, und die Silberlösung fängt an, sich zu trüben

Von da an ist die Manipulation genau dieselbe wie bei der Methoxylbestimmung nach Zeisel

Enthalt die Substanz

b) mehrere Alkylgruppen,

so wird, nachdem der ganze Apparat im Kohlendioxydstrome erkaltet ist, der Stopfen zwischen Aufsatzrohr und Kühler gelüftet und so der Doppelkolben samt Aufsatzrohr abgenommen

Durch vorsichtiges Neigen desselben kann man die im Aufsatze befindliche Jodwasserstoffsäure in den Kolben b zuruckleeren, und von da und sie direkt nach a zuruckgesaugt

Nun befindet sich der ganze Apparat, wenn man außerdem fische Silberlösung vorlegt, genau in dem Zustande, wie vor Beginn

¹⁾ Bei der Analyse von Substanzen, welche starke Jodausscheidung verursachen (Nitrats) wird in das Aufsatzrohr c auch etwas roter Phosphor eingetragen

²⁾ Im Allgemeinen ist diese Vorsicht unnötig Man füllt das Bad schon zu Anfang völlig mit Sand, und stellt den Brenner erst unter a, dann unter b Auch die Schiedewand kann entfallen

des Versuchs überhaupt, man kann daher die Zersetzung zum zweiten Male vor sich gehen lassen.

Ist die zweite Zersetzung fertig, so kann sich das Spiel wiederholen, und zwar so lange, bis die Menge des gebildeten Jodsilbers so gering ist, daß das daraus berechnete Alkyl weniger als $\frac{1}{2}$ Proz. der Substanz ausmacht.

Es ist sehr wichtig die Zersetzung bei möglichst niedriger Temperatur vor sich gehen zu lassen. Man steckt deshalb in das Sandbad ein Thermometer und geht im Maximum 60° über den Punkt ($150-300^\circ$), bei welchem sich die erste Trübung gezeigt hat.

Sind in der Substanz mehrere Alkyle vorhanden, so empfiehlt es sich auch, etwas mehr Jodammonium anzuwenden, also in das Kolbchen a etwa 5 g, in das zweite Kolbchen 2–3 g einzubringen.

Jede einzelne Zersetzung dauert etwa 2 Stunden, und es sind fast nie mehr als drei Operationen nötig, auch wenn 3 oder 4 Alkyle in dem Körper vorhanden sind.

c) Bestimmung der Alkylgruppen nacheinander

Bei schwach basischen Substanzen (Kaffein, Theobromin) gelingt es, die Alkylgruppen einzeln abzuspalten, wenn man anstatt des Doppelkolbchens ein Gefäß von beistehend gezeichneter (Fig. 221) Form anwendet, das nur bis über die zweite Kugel (a, b) in den Sand gesteckt wird.

Man läßt nach jeder Operation die Jodwasserstoffsäure zurückfließen und setzt beim zweiten, beziehungsweise — bei drei Alkylen — dritten Male etwas Jodammonium zu.

Handelt es sich um die

d) Methyl¹⁾bestimmung bei einem Körper, der zugleich Methoxylgruppen enthält,

so kann man, wenn das Hydrojodid der Base zur Verfügung steht, dasselbe direkt im Doppelkolbchen ohne jeden Zusatz im Sandbade erhitzen.

Besser und allgemein anwendbar ist das folgende Verfahren, wobei in derselben Substanz Methoxyl und n-Methyl bestimmt werden.

Man überschichtet die Substanz in dem Kolbchen a mit der bei der Methoxylbestimmung üblichen Menge (10 ccm) Jodwasserstoffsäure.

Das Kolbchen a wird mittels eines Mikrobrenners vorsichtig zum schwachen Sieden erhitzt, und zwar derart, daß fast keine Jodwasserstoffsäure wegdestilliert.

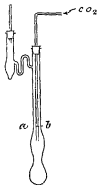


Fig. 221

¹⁾ Von der ursprünglichen Bezeichnung Zeisels abgehend, spricht man jetzt öfters von der Methylbestimmung und der „Methylzahl“. Es empfiehlt sich, zum alten Namen zurückzukehren und den Terminus „Methyl“ für das Alkyl am Stickstoff anzuwenden.

Ist die Operation beendet und hat sich die vorgelegte Silberlösung ganz geklärt, dann destilliert man die Jodwasserstoffsäure ab, und zwar so weit, daß genau so viel im Kolben a zurückbleibt, als man sonst bei der Methylbestimmung anwenden soll.

Die Silberlösung bleibt während des Abdestillierens ganz klar, und in diesem Stadium ist die Methoxylbestimmung beendet.

Man läßt erkalten, leert die Silberlösung quantitativ in ein Becherglas, die überdestillierte Jodwasserstoffsäure wird aus dem Ansatzkolbe c und dem Kolbchen b entfernt, und nun kann die Methylbestimmung beginnen.

Das angewandte Jodammonium und die Jodwasserstoffsäure sind selbstverständlich vorher durch eine blinde Probe auf Reinheit zu prüfen.

e) Weitere Bemerkungen zu dieser Methode¹⁾

Die Methode ist bei allen schwefelfreien Substanzen anwendbar, welche imstande sind, ein — wenn auch nicht isotherbares — Jodhydrat zu bilden, sie liefert ebenso bei Chlor- und Bromhydraten so wie Nitraten vollkommen stimmende Resultate.

Auch in Körpern, welche keine Salzbildung fähig sind (n-Athylpyridol, Methylkarbazol, Cholestrophan usw.), läßt sich noch häufig qualitativ die Anwesenheit von Alkyl am Stickstoff mit Sicherheit nachweisen.

Nach Baeyer und Villiger können bei Substanzen, deren Jodhydrat sich erst gegen 300° zersetzen (o-Methylaminotriphenylmethan) die Resultate zu niedrig ausfallen²⁾.

Über die Analyse schwefelhaltiger Verbindungen siehe S. 736.

Thiazine geben beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure die Hauptmenge ihres Schwefels in Form von Schwefelwasserstoff ab. Das Jodmethyl wird erst in einem späteren Stadium frei. Kocht man daher längere Zeit, bevor man die Jodwasserstoffsäure abdestilliert, und behandelt man schließlich das Jodsilber mehrmals mit verdünnter heißer Salpetersäure, so erhält man relativ gute Werte³⁾. Auch sonst kann man bei schwefelhaltigen Substanzen wenigstens annähernd richtige Werte erhalten. Dadurch, daß ein Teil des Methyls durch Mercaptanbildung verloren geht, müssen die Resultate immer zu niedrig ausfallen⁴⁾.

Die Fehlergrenze des Verfahrens liegt zwischen + 3 Proz. und — 15 Proz. des gesamten Alkyls.

Man kann daher die Anwesenheit oder Abwesenheit je eines Alkyls mit Sicherheit nur dann diagnostizieren, wenn die Differenz in den theoretisch geforderten Zahlen für je eine Alkylgruppe mehr als 2 Proz. ausmacht, oder mit anderen Worten, wenn das Molekular-

¹⁾ Siehe auch S. 732.

²⁾ B. 37, 3207 (1904).

³⁾ Kaufler, Privatmitteilung — Siehe auch Gnehm, J. pr. (2) 76, 424 (1907).

⁴⁾ Gnehm und Kaufler, B. 37, 2621 (1904).

gewicht der zur Untersuchung gelangenden methylhaltenden Verbindungen nicht größer ist als ungefähr 650

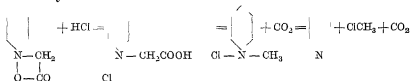
Bei der Beurteilung der Resultate wird man berücksichtigen müssen, ob das Jodsilber rein gelb oder aber ob es dunkel (grau) gefärbt ist, weil in letzterem Falle der Fehler fast immer anstatt negativ positiv wird

Auch hoher molekulare Alkylgruppen werden natürlich beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Jodammonium abgespalten und durch den heißen Gasstrom als Jodalkyl in die Silberlösung übergeführt. So liefern nach Milrath¹⁾ Benzylsemicarbazid und ähnlich konstituierte Körper reichliche Mengen von Jodsilberniederschlag

Es können ferner während der Operation Alkylgruppen am Stickstoff entstehen, welche die ursprüngliche Substanz nicht enthalten hat, wodurch Irrtümer erfolgen können

Einen derartigen Fall haben Decker und Solonina²⁾ schon vor längerer Zeit beschrieben, und vor kurzem hat Kirpal³⁾ ähnliche Beobachtungen gemacht. Ein Teil des an den Sauerstoff gebundenen Alkyls wandert unter dem Einflusse der hohen Temperatur an den Stickstoff, bevor Verseifung durch die Jodwasserstoffsäure eingetreten ist

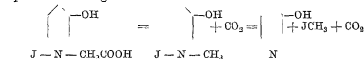
Das n-Alkyl kann aber, außer durch Umlagerung, auch durch Zerfall einer bereits am Stickstoff befindlich gewesenen, anderen Atomgruppe entstehen. So hat von Gerichten gezeigt,⁴⁾ daß salzsaures Pyridinbetan bei 202–206° nach dem Schema



zerfällt, und analog liefert nach Kirpal¹⁾ das β -Oxypyridinbetan



bei der Bestimmung nach Herzog-Meyer die einer Methylgruppe entsprechende Menge Jodsilber



¹⁾ Privatmitteilung

²⁾ B 85, 3223 (1902)

³⁾ B 41, 820 (1908) — M 29, 474 (1908)

⁴⁾ B 15, 1251 (1882)

Schon Johanny und Zeisel haben festgestellt,¹⁾ daß das Jodmethylat des Trimethylcolchidimethinsäuremethylesters in Lösung (von Eisessig und Essigsäureanhydrid) auf die Siedetemperatur (127°) der Jodwasserstoffsäure erhitzt, unter Abspaltung von Jodmethyl partiell zerlegt wird.

Später haben Busch²⁾, Goldschmidt und Honigschmid³⁾, Keller⁴⁾ und dann in umfassender Weise Goldschmidt⁵⁾ gezeigt, daß unter besonderen Umständen — durch dem Stickstoff benachbarte Gruppen — eine derartige Schwächung der Haftintensität des Alkyls am Stickstoff eintritt, daß das n-Methyl mehr oder weniger vollständig schon durch prolongierte „Methoxylbestimmung“ ermittelt werden kann.

Die angeführten Tatsachen sind zwar im allgemeinen durchaus nicht geeignet, die Brauchbarkeit der Zeiselschen, respektive Heizig-Meyerschen Methode einzuschränken. Immerhin mögen die nachfolgenden Mahnungen Heizigs⁶⁾ hier Platz finden.

Bedenkt man, daß Methyläthylamin in zwei Stunden mit kochender Jodwasserstoffsäure 45 7/10 des geforderten CH_3 anzeigt, während in derselben Zeit die eine Gruppe in den Methylloellaginsäurederivaten gar kein OCH_3 indiziert und die methylierten Bromphloroglucose nur die Hälfte des vorhandenen OCH_3 liefern, so wird man in zweifelhaften Fällen in bezug auf die Unterscheidung von OCH_3 und NCH_3 zur Vorsicht gemahnt.

Man wird daher in Zukunft bei stickstoffhaltigen Verbindungen nur dann sicher auf die Anwesenheit von $-\text{OCH}_3$ -Gruppen im Gegensatz zu $=\text{NCH}_3$ Resten schließen können, wenn bei normalem Verlauf der Reaktion nach Zeisel sehr bald nach dem Beginn des Siedens Trübung der Silberlösung eintritt, die Lösung sich in kurzer Zeit klärt und außerdem innerhalb dieses Intervalles fast die ganze theoretisch geforderte Menge des Jodmethyls abgespalten wird.“

Es entsprechen 100 Gewichtsteile Jodsilber

638 Gewichtsteilen CH_3 ,

Faktorentabelle

1	2	3	4	5	6	7	8	9
638	1276	1914	2552	3190	3828	4466	5104	5742

¹⁾ M 9, 878 (1888)

²⁾ B 35, 1565 (1902)

³⁾ B 36, 1850 (1903) — M 24, 707 (1903)

⁴⁾ Arch 242, 323 (1904) — Siehe auch Pommerehne, Arch 237, 480 (1899) — Arch 238, 546 (1900) — Apoth Ztg 1903, 684 — Haars, Arch 248, 163 (1905)

⁵⁾ M 27, 849 (1906), 28, 1063 (1907)

⁶⁾ M 29, 297 (1908)

2 Quantitative Bestimmung der Athyliumgruppe

Methode von J. Heitzig und Hans Meyer¹⁾

Die Bestimmung erfolgt genau so, wie bei der quantitativen Ermittlung der Methyliumgruppe angegeben wurde

100 Gewichtsteile Jodsäure entsprechen

1234 Gewichtsteilen C_2H_5

Faktorentabelle

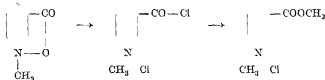
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1234	2468	3702	4936	6170	7404	8638	9872	11106

Achter Abschnitt

Betaingruppe.

Die Betaine sind cyclische Salze, bei denen das Carboxyl eine Valenz eines funktwertigen Stickstoffatoms absättigt, an welchem noch mindestens ein Alkyl haftet. Durch Salzsäure (Biom-, Jodwasserstoffsäure) werden sie in die Chlor (Biom-, Jod) Alkylate der freien Säuren verwandelt.

Thionylchlorid bildet die entsprechenden Chloride, welche durch Alkoholzusatz in die Ester übergehen. (Hans Meyer²⁾)



Mit Platinchlorid (Goldchlorid) und Salzsäure geben die Betaine charakteristische Doppelsalze der Formel



und

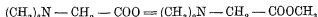


Die Betaine sind, namentlich im nicht ganz reinen Zustande, sehr hygroskopisch und krystallisieren oftmals als Hydrate, welche luftbeständiger sind.

¹⁾ B 27, 310 (1894) — M 15, 613 (1894) 16, 599 (1895), 18, 382 (1897)

²⁾ Siehe die erste Auflage dieses Buches, S. 573 — Knapal, M 23, 770 (1902)

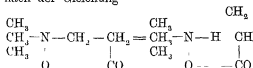
Beim Erhitzen werden sie, indem der Stickstoff die Fähigkeit verliert, fünfseitig aufzutreten, je nach der Festigkeit, mit der die Carboxylgruppe am Kohlenstoff haftet, entweder (gewöhnlich unter Kohlendioxydabspaltung) zersetzt, oder sie erleiden eine Umlagerung zu den isomeren Saureestern



Das Verhalten der Betaine ist in dieser Beziehung je nach der Stellung der Aminogruppe verschieden (Willstätter¹⁾)

Verhalten der α -Betaine Alle α -Betaine lassen sich durch Erhitzen in die entsprechenden Ester umlagern

Verhalten der β -Betaine Diese Klasse der Betaine läßt sich nicht in die Aminosäureester umlagern. So geht Trimethylpropionbetain nach der Gleichung



in acetyltaures Trimethylamin über (bei Temperaturen unter 126°). Das Methylbetain des Arecadins und das Arecadin selbst²⁾ sowie das Trigonellin und das Picolinsäurebetain werden in der Hitze unter Kohlendioxydabspaltung zersetzt³⁾

Verhalten der γ -Betaine Die aromatischen γ -Betaine gehen durch Erhitzen glatt in die Aminosäureester über,⁴⁾ während das γ -Trimethylbutyrobetain in Trimethylamin und Butyrolacton zerfällt⁵⁾

Die geringere Beständigkeit der β -Betaine im Vergleich zu den α - und γ -Verbindungen tritt noch weit deutlicher im Verhalten gegen Alkali zutage. Sowohl das Jodmethylat des β -Dimethylaminopropionsäureesters, wie das Trimethylpropionbetain werden beim Erwärmen mit wässrigen Alkalien glatt in Trimethylamin und Acrylsäure gespalten. Die alkylierte Aminogruppe ist also in der β -Stellung außerordentlich locker gebunden⁶⁾. Auch unter den Ammoniumjodiden sind diejenigen, welche unbeständig sind — durch Alkalien in ungesättigte stickstofffreie Säuren (und Amine) gespalten werden —, als der β -Reihe zugehörig erkannt worden⁶⁾

¹⁾ B 35, 545 (1902) — Willstätter und Kahn, B 35, 2757 (1902), 37, 401, 1854, 1858 (1904) — Siehe auch Hans Meyer, M 16, 164 (1894)

²⁾ Jahns, Arch 229, 609 (1891)

³⁾ Gries, B 6, 585 (1873) — B 18, 246 (1880)

⁴⁾ Willstätter B 35, 618 (1902)

⁵⁾ Gries, B 12, 2117 (1879) — Kurner und Menozzi, Gazz 11, 238 (1881), 13, 350 (1884) — Michael und Wing, Am 6, 419 (1885) — Willstätter, B 35, 591 (1902)

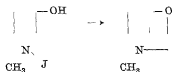
⁶⁾ Einhorn und Tahara, B 26 324 (1893) — Einhorn und Friedlander, B 26, 1482 (1893) — Willstätter, B 28, 3271 (1895), 31, 1534 (1908) — Lipp, Ann 295, 135, 162 (1897) — Piccinini, Atti Lincei

Einzelne Ester lassen sich nun umgekehrt in Betaine umwandeln, so der Dimethylaminoessigsäuremethylester, der β -Dimethylamino-propionsäuremethylester, der γ -Dimethylaminobuttersäuremethylester, der Isonicotinsäureester und endlich der saure Cinchomeronsäure- γ -methylester, welcher letzterer nach Kirpal¹⁾ bei seinem Schmelzpunkte in Apophyllensäure umgelagert wird. Siehe Kirpal, M 24, 521 (1903).

Theoretisches über die Betainbildung. Weiner, B 36, 157 (1903). — Hans Meyer, M 24, 195 (1903).

Phenolbetaine²⁾

Während die weiter oben beschriebenen „eigentlichen“ Betaine Carboxylderivate sind, leiten sich die Phenolbetaine von Hydroxylverbindungen ab. So entsteht z. B. das 3-O- γ -N-methylpyridiniumbetain aus dem Jodmethylat des 3-Oxy-pyridins:



Die Phenolbetaine sind in Wasser (meist sehr leicht) löslich und schmecken rein bitter wie alle quaternären Ammoniumsalze. In Äther, Benzol und Petroläther sind sie äußerst schwer löslich und aus ihrer wässrigen Lösung durch diese Mittel nicht extrahierbar.

Die Phenolbetaine und ihre Salze sind farbig, wenn ihr Stickstoff sich in einem nicht hydrierten Ringe befindet. Die Phenolbetaine der Morphinreihe dagegen, oder des Tetrahydrooxycodolins, sowie die Griesbach'schen Benzbetaine³⁾ sind dementsprechend farblos.

Die cyclischen Phenolbetaine krystallisieren mit mehreren Molekülen Wasser, von dem ein Teil nur schwer ausgetrieben werden kann. Mit dem Verluste von Wasser ist stets eine sehr bemerkbare Vertiefung der Farbe verbunden. Zu gleicher Zeit werden die Verbindungen in Benzol und Äther löslicher.

Auch die meisten Salze krystallisieren mit Krystallwasser.

Konzentrierte Lauge fällt die Phenolbetaine aus der wässrigen Lösung quantitativ aus. Durch die innere Bindung mit der Phenolgruppe wird die typische Unbeständigkeit des Cyclammoniumhydroxyde⁴⁾ welche in der Wanderung des am fünfwertigen Stick-

(8), 2, 135 (1899). — Willstätter, B 35, 593 (1902). — Willstätter und Lessing, B 35, 2065 (1902). — Willstätter und Ettlinger, Ann 326, 127 (1903).

¹⁾ M 23, 239, 765 (1902). — Siehe auch Kaas, M 23, 681 (1902).

²⁾ Siehe namentlich Decker, J pr (2), 62, 266 (1900). — Decker und Engler, B 36, 1170 (1903). — Decker und Durant, Ann 358, 288 (1908).

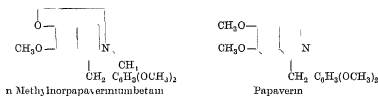
³⁾ B 13, 246, 649 (1880).

⁴⁾ Decker, J pr (2), 47, 28 (1893).

stoff stehenden Hydroxylgruppe an ein benachbartes Kohlenstoffatom unter Lösung einer Stickstoff-Kohlenstoffbindung ihren Grund hat und zu Carbinolen (Cyclaminolen) oder ungesättigten Verbindungen (Cyclaminen) führt, aufgehoben, die Phenolbetaine sind infolgedessen gegen Alkalien und oxydierende Einwirkungen verhältnismäßig beständig. Durch Alkalien tritt also (im Gegensatz zu den Carboxylbetainen) keine Aufspaltung und Salzbildung ein, wohl aber mit größter Leichtigkeit durch Säuren.

Über das von ihnen genau studierte n-Methylnorpapaveriniumbetain machen Decker und Durant Bemerkungen, die allgemeineres Interesse besitzen.

Dieses Phenolbetain¹⁾ ist mit dem Papaverin isomer.



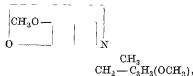
Ebenso die Salze der beiden aus beiden Isomeren entsteht aber mit Jodmethyl dasselbe Papaverinjodmethylat.

Wurde ein derartiges Betain in der Natur vorkommen oder durch irgendeine Reaktion aus einem natürlichen Betain entstehen, so würde man es seinem ganzen Verhalten nach zu den tertiären Basen rechnen und ihm die Formel des isomeren Papaverins zuschreiben. Es entsteht ja auch bei der andauernden Einwirkung von Alkalien auf Jodmethylate, d. h. bei einer Reaktion, die gewöhnlich zu tertiären Basen führt, unter den Bedingungen der sog. Hofmannschen erschöpfenden Methylierung²⁾.

Die Salze bilden sich ebenfalls, wie bei tertiären Ammon, ohne Wasserabspaltung, während die quaternären Salze aus einem Ammoniumhydroxyd unter Abspaltung von Wasser entstehen. Die Salze verhalten sich auch wie die tertiären Basen, sind durch Natriumcarbonat fällbar und besitzen schwach saure Reaktion.

Eine Verwechslung eines cyclischen Phenolbetains mit einer tertiären isomeren Base konnte demnach sehr leicht erfolgen, wenn

¹⁾ Die Stellung des Hydroxyls ist unsicher, das Betain kann daher auch die Formel



besitzen

²⁾ Siehe S. 820

wir nicht in der Methoxylbestimmung, bzw der Heizing-Meyerschen Methode ein absolut sicheres Unterscheidungsmerkmal der beiden Substanzgruppen hatten

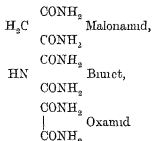
Über Pseudobetaine siehe Hans Meyer, M 25, 490 (1904)

Neunter Abschnitt

Säureamidgruppe.

A Qualitativer Nachweis der Amidgruppe

Der qualitative Nachweis vom Vorhandensein einer $-\text{CONH}_2$ -Gruppe kann durch die im nachfolgenden beschriebene Verseifung und den Hofmannschen Abbau, oftmals außerdem durch die von Rose entdeckte¹⁾ Biuretkreaktion²⁾ geführt werden, falls nämlich die betreffende Substanz zwei CONH_2 -Gruppen an einem Kohlenstoff- oder Stickstoffatom oder direkt miteinander vereinigt besitzt, also einem der drei Typen



angehört. Da die Eiweißkörper derartige Gruppen (wahrscheinlich sogar zweimal³⁾) enthalten, zeigen sie durchgangig die Biuretkreaktion⁴⁾. Daher wird letztere allgemein zur Abgrenzung des Eiweißes gegen seine einfacheren Spaltungsprodukte benutzt. Wenn man Eiweiß durch Säuren oder Trypsin spaltet, so ist mit dem Augenblicke, wo die

¹⁾ Pogg 26, 132 (1833)

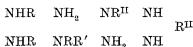
²⁾ Wiedemann, J pr (1), 42, 255 (1847) — Piotrowski, Ber d Wien Akad 24, 335 (1857) — Gorup-Besanez, B 8, 1511 (1875) — Brucke, M 4, 203 (1883) — Wien Sitzb 61, 250 (1884) — Loew, J pr (2), 31, 134 (1885) — Neumeister, Z anal 30, 110 (1891) — Schiff, B 29, 298 (1896) — Ann 290, 256 (1897), 310, 37 (1900), 319, 300 (1901), 352, 73 (1907) — Schaer, Z anal 42, 1 (1903) — Lidolf, Z anal 43, 713 (1904) — Fischer, Unters ab Aminosäuren 50, 301 (1906)

³⁾ Paal, B 29, 1084 (1896) — Schiff, B 29, 1354 (1896) — Blum und Vaubel, J pr (2), 57, 365 (1898) — Pick, Z physiol 28, 219 (1899)

⁴⁾ Siehe dagegen Krukenberg, Verh d physikal med Ges zu Würzburg, 18, 179 (1884)

Biuretreaktion aufhört, das letzte Pepton in Aminosäuren usw. zerlegt¹⁾

Weiden in den erwähnten drei Verbindungsformen zwei Wasserstoffatome der beiden NH_2 -Gruppen symmetrisch oder asymmetrisch entsprechend den Formeln



substituiert, so verliert die Verbindung die Befähigung zur Biuretreaktion, beim Malonamid schon nach Substitution eines Wasserstoffatoms

In der Gruppe



kann aber der Sauerstoff in mannigfacher Weise durch andere Elemente oder Gruppen ersetzt sein (α B durch S, NH, H_2 , COOH), ohne daß die Reaktion versagt

Verbindungen vom Typus des Glycinamids



geben also die Reaktion,²⁾ falls keine Substitution einer NH_2 -Gruppe durch einen sauren Rest erfolgt³⁾

Ausführung der Biuretreaktion

Fügt man zu der gelosten oder fein gepulverten Substanz zuerst überschüssige Natriumlauge, darauf tropfenweise sehr verdünnte Kupfersulfatlösung und schüttelt nach jedesmaligem Zusatz des Kupfersalzes um, so wird die Flüssigkeit eist rosa, dann violett, schließlich blauviolett, während das Kupferoxydhydrat in Lösung geht

Man kann auch die alkalische Lösung der Substanz mit fast farbloser Kupfersulfatlösung überschichten, worauf die Färbung an der Trennungsschicht der Flüssigkeiten auftritt⁴⁾

Ebenso kann man eine ammoniakalische Kupferlösung oder Fehlings Flüssigkeit anwenden⁵⁾

¹⁾ Cohnheim, Eiweißkörper, 1901, S. 30 — Über die Natur der bei der Biuretreaktion entstehenden Körper siehe Tschugacoff, B. 40, 1975 (1907)

²⁾ Schiff, Ann. 810, 37 (1900), 352, 73 (1907)

³⁾ E. Fischer, B. 35, 1105 (1902)

⁴⁾ Krukenberg, Verh. med. Ges. zu Würzburg 18, 202 (1884) — Posner, Du Bois' Archiv 1887, 497

⁵⁾ Gnesda, Proc. Royal Soc. 47, 202 (1889) — E. Fischer, B. 35, 1105 (1902)

Auch mit Nickel- und Kobaltsalzen entsteht eine ähnliche Biuretreaktion,¹⁾ und ebenso kann man das Alkali durch verschiedene andere basisch reagierende Substanzen ersetzen.²⁾

Über eine weitere Reaktion der Harnstoffderivate siehe Fenton, Proc 18, 243 (1903) — Soc 83, 187 (1903)

B. Quantitative Bestimmung der Amidgruppe

1. Verseifung der Säureamide

Die quantitative Bestimmung der Amidgruppe erfolgt durch Verseifen³⁾ der Substanz, ebenso wie für die Nitrilgruppe⁴⁾ angegeben wurde

So erhitzten z. B. Willstätter und Ettlinger⁵⁾ das Diamid der Pyrrolidincarbonsäure mit überschüssigem Bariumwasser im Destillationsapparate 12—15 Stunden lang, wobei das abdestillierende Wasser kontinuierlich durch zutropfendes ersetzt wurde, das Ammoniak wurde aus dem Destillate in Form von Platinsalmiak abgeschieden und als Platin gewogen

Beim Verseifen mit Alkalien werden übrigens manche Säureamide in Nitril zurückverwandelt (Flaecher⁶⁾)

Schwer zersetzbare Säureamide werden nach Bouveault⁷⁾ verseift, wobei man zweckmäßig analog vorgeht, wie V Meyer bei der Darstellung der Triphenylacetsäure⁸⁾ verfuhr

Je 0,2 g fein gepulvertes Amid werden durch gelindes Erwärmen in 1 g konzentrierter Schwefelsäure gelöst. In die durch Eiswasser gekühlte Lösung läßt man eine eiskalte Lösung von 0,2 g Natriumnitrit in 1 g Wasser mittels eines Capillarhebers ganz langsam einfließen

Sobald alles Nitrit zugeflossen ist, stellt man das Reagensglas in ein Becherglas mit Wasser und warmt langsam an. Bei 60—70° beginnt heftige Stickstoffentwicklung, die bei 80—90° beendet ist. Zuletzt wird noch 3—4 Minuten (nicht länger!) im kochenden Wasserbade erhitzt

Nach dem Abkühlen fugt man Eisstückchen zu und sammelt den dadurch abgeschiedenen gelben Niederschlag auf dem Filter

Zur Reinigung wird die Säure in verdünnter Natronlauge gerade gelöst und mit Schwefelsäure vorsichtig herausgefällt

¹⁾ Pickering, Journ of Physiol 14, 354 (1893) — Schiff, Ann 299, 261 (1898)

²⁾ Schuer, Z anal 42, 3 (1903)

³⁾ Über Verseifung der Säureamide siehe auch Reid, Am 21, 284 (1899), 24, 397 (1900) — Lutz, B 85, 4375 (1902)

⁴⁾ Siehe S 829 — Ferner Neugebauer, Ann 227, 106 (1887)

⁵⁾ Ann 326, 103 (1903)

⁶⁾ Diss, Heidelberg 1903

⁷⁾ Bull (8), 9, 370 (1893) — Tafel u Thompson, B 40, 4493 (1907)

⁸⁾ B 28, 2783 (1895)

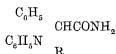
Nach Sudborough¹⁾ ist es wichtig, die genau berechnete Menge Nitrit, in möglichst wenig Wasser gelöst, anzuwenden.

Gatteimann²⁾ hat das Bouveaultsche Verfahren folgendermaßen abgeändert. Man erhitzt das Amid mit so viel verdünnter Schwefelsäure von etwa 20—30 Proz. zum beginnenden Sieden, bis eben Lösung eingetreten ist. Dann läßt man mit Hilfe einer Pipette, die man bis zum Boden des Gefäßes in die Flüssigkeit eintaucht, allmählich das Anderthalbfache bis Doppelte der theoretisch erforderlichen Menge einer 5—10proz. Natriumnitritlösung einfließen, wobei sich unter Entweichen von Stickstoff und Stickoxyden die Säure in fester Form oder auch zuweilen ölig abscheidet. Nach dem Erkalten filtriert man ab und äthert bei leicht löshchen Säuren noch das Filtrat aus. Um die so erhaltene Rohsäure von etwa beigemengtem Amid zu trennen, behandelt man sie mit Sodaauslösung oder Alkali und filtriert dann die reine Carbonsäure ab.

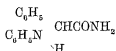
Es gibt indes auch Saureamide, die selbst nach dem Bouveault-Gatteimannschen Verfahren nicht verseift werden können, wie z. B. die von Giacbe und Honigsberger untersuchten beiden Amidosäuren der Phenyl-naphthalindicarbonsäure³⁾.

In solchen Fällen kann aber manchmal Kochen mit Barytwasser zum Ziele führen⁴⁾.

Unverseifbar sind auch die Alkyl- α -Carbonamidobenzyl-aniline

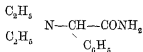


während sich deren Stammsubstanz



leicht verseifen läßt⁵⁾.

Auch das Diäthylaminophenylessigsäureamid



läßt sich nicht verseifen⁶⁾.

¹⁾ Soc. 67, 604 (1895). — Siehe dagegen Goessling, Diss. Heidelberg 1903, S. 23.

²⁾ B. 32, 1118 (1899). — Biltz und Kammann, B. 34, 4127 (1901).

³⁾ Ann. 311, 274 (1900).

⁴⁾ Friedländer und Weissberg, B. 28, 1841 (1895).

⁵⁾ Sachs und Goldmann, B. 35, 3325, 3359 (1902).

⁶⁾ Klages und Maigolinsky, B. 36, 4192 (1903). — Siehe auch Knoevenagel und Mecklin, B. 37, 4091 (1904).

Über sterische Behinderung der Verseifung von Säureamiden siehe

O Jacobsen, B 22, 1719 (1889)

Sudborough, Soc 67, 587, 601 (1895)

Sudborough, Jackson and Lloyd, Soc 71, 229 (1897)

E Fischer, B 31, 3261 (1898)

Ornstein, Diss, Berlin 1904, S 14, 16

2. Bestimmung des Verlaufes der Hydrolyse von aromatischen Säureamiden ¹⁾

Während durch die vorerwähnten Untersuchungen die sterische Behinderung der Hydrolyse von Säureamiden nur qualitativ ermittelt wurde, haben Remsen und Reid eine Methode ausgearbeitet, welche den Grad der Beeinflussung der Verseifbarkeit durch Substituenten zu messen gestattet

Dieselbe beruht auf der Beobachtung, daß Ammoniumsalze durch Kochen mit frisch gefälltem Magnesiumoxyd unter Ammoniakabgabe vollständig zersetzt werden, während die Säureamide unverändert bleiben

Man unterwirft also gewogene Mengen Amid der Einwirkung verdünnter Säuren oder Alkalien von bekannter Stärke bei bestimmter Temperatur und bestimmt nach gemessenen Zeiträumen die Menge des abspaltbaren Stickstoffs (entstandenes Ammoniumsalz)

In der durch die Fig 222 ersichtlichen Weise wird ein Kolben mit 600 ccm verdünnter Säure auf die durch das umgebende Wasserbad regulierbare bestimmte Temperatur (gewöhnlich 100°) gebracht und nach Erreichung derselben die gewogene Amidmenge hineingeworfen. Man erhitzt eine bestimmte Zeit und triebt dann durch

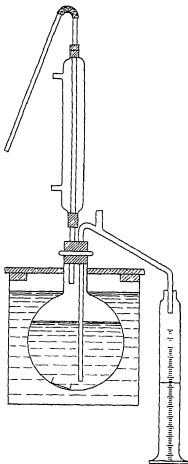


Fig 222

¹⁾ Remsen und Reid, Am 21, 281 (1890) — Aliphatische Amide werden von Magnesia verseift Lutz, B 85, 4375 (1902) — Muller, Z physiol 85, 286 (1903)

Einblasen von Luft in den Kühler ein gemessenes Quantum (ca. 75 ccm) Lösung in den vorgelegten graduerten Standzylinder

Die Probe wird durch den Trichter des in Fig 223 wiedergegebenen Apparates in den ca. 750 ccm fassenden Kolben gebracht und nachgewaschen. Dann werden 10 ccm einer 50proz. Magnesiumsulfatlösung eingefüllt und Atznatronlösung in kleinen Mengen zugegeben, bis nach dem Umschütteln ein schwacher Niederschlag von Magnesiumhydroxyd bestehen bleibt. Endlich werden noch 2 bis 2,5 ccm 25proz. Natronlauge hinzugefügt, welche genügen, um ungefähr $\frac{2}{3}$ des Magnesiums als Oxydhydrat auszufallen.

Nun wird das in Freiheit gesetzte Ammoniak durch einen Dampfstrom übergetrieben und in titrierter Säure aufgefangen.

In vielen Fällen kann man dann noch, nachdem alles Ammoniak übergetrieben ist, durch Zusatz von starker Lauge das zurückgebliebene Säureamid verseifen und in analoger Weise bestimmen.

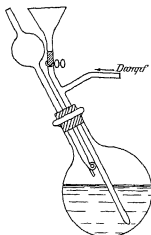
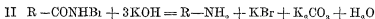
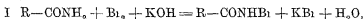


Fig. 223

3 Abbau der Säureamide¹⁾ nach Hofmann

Beim Behandeln mit Chlor oder Brom und Alkalien werden die Säureamide in Chlor- (Brom-)amide verwandelt, die durch weitere Einwirkung von Alkali in primäre Amine übergeführt werden, welche um

eine Kohlenstoffatom armer sind als die Ausgangssubstanz (A. W. Hofmann)

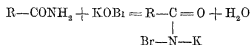


Man führt die Reaktion jetzt wohl allgemein in etwas modifizierter Weise so aus, daß Kaliumhypobromit (Chlorit) und überschüssiges Kali auf das Säureamid einwirken läßt (Hoogewerff und van Dorp)

Für den Verlauf der Reaktion geben Hoogewerff und van Dorp folgende Erklärung

¹⁾ A. W. Hofmann, B 14, 2725 (1881), 15, 407, 752 (1882), 17, 1407 (1884), 18, 2734 (1885), 19, 1822 (1886) — Hoogewerff und van Dorp, Rec 5, 252 (1886), 6, 373 (1887), 8, 173 (1889), 9, 33 (1890), 10, 4 (1891), 11, 88 (1892), 15, 108 (1896) — Van Bren Kelleien, Rec 13, 34 (1894) — Van Dam, Rec 15, 101 (1896), 18, 408 (1899) — Weidel und Roithner, M 17, 172 (1896) — Van Dam und Abeison, Rec 19, 318 (1900) — Hantzsch, B 35, 3579 (1902) — Lapworth und Nicholas, Ch Ztg 27, 123 (1903)

Das nach der Gleichung



gebildete Bromamid



ist infolge der geringen Affinität des Halogens zum Stickstoff labil und geht, indem Br und R ihren Platz tauschen, in

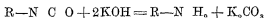


über

Die letztere Substanz geht dann unter Abspaltung von Bromkalium in das Isocyanat



über, welches von überschüssiger Kalilauge in Amin und Carbonat verwandelt wird



Eine andere Erklärung der Reaktion gibt Freundler, Bull (3), 17, 420 (1897)¹⁾

Diese Methode liefert in der Ausführung nach Hoogewerff und van Doip in der Fettreihe bei Carbonsäuren mit nicht mehr als 7 C-Atomen, sowie in der Pyridinreihe²⁾ gute Resultate. Sie hat mehrfach zur Konstitutionsbestimmung von Estersäuren der Pyridinreihe gedient (Kirpal).

In der aromatischen Reihe zeigt sich die bemerkenswerte Erscheinung, daß gewöhnlich in jenen Fällen, wo man mittels Brom schlechte Resultate erhält, die Reaktion mittels Chlor glatter durch-

¹⁾ Siehe auch Hantzsch, B 35, 3579 (1902) — Lapworth und Nicholas, Ch Ztg 27, 123 (1903)

²⁾ Hans Meyer, M 15, 104 (1894)

³⁾ Hoogewerff u van Doip, Rec 10 144 (1891) — Philips, B 27, 839 (1894) — Claus und Hewitz, J pr (3), 50, 232 (1894) — Wenzel M 15, 453 (1894) — Pollak, M 16, 15 (1895) — Blumenfeld, M 16, 693 (1895) — Philips, Ann 288, 253 (1895) — Bertelmann, Traug-Dies, Basel 1895, S 546 — Hirsch, M 17, 327 (1896) — Hans Meyer, M 22, 109 (1901), 28, 52 (1907) — Kirpal, M 20, 766 (1899), 21, 957 (1900), 23, 239, 929 (1902), 27, 303 (1906), 28, 439 (1907), 29, 227 (1908)

föhrbar ist ¹⁾ Manche Saureamide werden übrigen in alkalischer Lösung auch im Keine bromiert ²⁾

Manchmal erhält man aber gute Resultate bei Anwendung sehr verdünnter Bromlauge ³⁾

Als Beispiel eines Abbaus nach Hoogeworff und van Dorp sei die Darstellung des *o*-Aminopyridins angeführt ⁴⁾

Mit einer Lösung von 10 g Brom in einem Liter 35proz wasseriger Kalilauge wird das in einem Kolben befindliche feingepulverte Picolinsaureamid (5 g) so lange unter Umschwenken übergossen, bis sich letzteres vollständig gelöst hat (Dazu werden ca 800 ccm der Bromlösung verbraucht) Die gelbliche Lösung wird nun aufs Wasserbad gebracht und unter stetem Umschütteln so lange Bromlösung in kleinen Mengen zugesetzt, bis Rotfärbung eintritt Man erhitzt nun weiter, bis sich die Flüssigkeit wieder entfärbt hat, filtriert eventuell und versetzt die noch heiße Lösung mit Essigsäure, bis sie schwach saure Reaktion zeigt. Nach dem Erkalten schüttelt man mit Äther aus Hierdurch wird der Flüssigkeit eine minimale Menge eines Nebenproduktes entzogen

Wenn der Äther der sauren Flüssigkeit nichts mehr entzieht, wird sie mit kohlensaurem Kalium stark alkalisch gemacht und sehr oft mit Äther extrahiert Nach dem Verjagen des letzteren hinterbleibt das Aminopyridin

Als Beispiel einer etwas anderen Ausführungsweise sei die Darstellung von *o*-Aminobenzophenon nach Graebe und Ullmann ⁵⁾ angeführt

Zur Überführung des Benzoylbenzoesaureamids in Aminobenzophenon ist es vorteilhaft, einen Überschuß von Natriumhypobromit anzuwenden Das Amid benutzt man in feuchtem Zustande, wie man es beim Krystallisieren erhält Man preßt es nur aus und bestimmt in einer Probe den Gehalt an Amid Vorher getrocknetes Amid muß mit Wasser sehr gut durchgerieben werden, eignet sich aber weniger gut und liefert wesentlich schlechtere Ausbeuten Man kann auch die Menge des Amids nach der angewandten *o*-Benzoylbenzoesäure berechnen

10 g Amid werden mit 30 ccm 10proz Natriumlauge gut gerieben und dieses Gemisch in das Hypobromit eingetragen, welches man aus 15 g Ätznatron, 15 g Brom und 100 ccm Wasser dargestellt hat Man fügt ein Stückchen Eis zu, damit die Temperatur nicht über 8° steigt Das Amid löst sich auf, bleibt etwas ungelöst, so filtriert man und behandelt den Rückstand mit einer neuen Menge Hypobromit Das Filtrat wird nach Zusatz von 5 ccm

¹⁾ D R P Nr 57988, (1891) — Jeffreys, B 30, 899 (1897) — Graebe, B 34, 2111 (1901) — Graebe und Rostovtzev, B 35, 2748 (1902)

²⁾ Maackwald B 20, 2813 (1887)

³⁾ Kirpal, M 27, 375 (1900) — Hans Meyer, M 28, 52 (1907)

⁴⁾ Hans Meyer, M 15, 164 (1894)

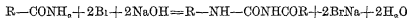
⁵⁾ Ann 291, 12 (1896)

Alkohol zum Sieden erhitzt, wobei sich gelbe Tropfen ausscheiden. Nach dem Erkalten werden dieselben fest. Das erhaltene Aminobenzophenon ist meist sofort rein. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man es in schönen, dicken, monoklinen Tafeln oder Prismen vom Smp 105°. Zu dem Filtrate vom Aminobenzophenon setzt man eine konzentrierte Bisulfitlösung (etwa 20 ccm) und dampft ein. Von nach dem Erkalten ausgeschiedenem unangegriffenem Amid wird abfiltriert und durch Ansäuern regenerierte Benzoylbenzoesäure gefällt.

In vielen Fällen lassen sich auch die entstandenen Amine durch Wasserdampfdestillation isolieren oder aus der alkalischen Flüssigkeit durch Einleiten von Schwefligsauregas ausfällen. Namentlich bei Aminosäuren hat sich letzteres Verfahren bewährt.

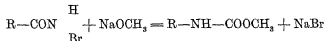
Für Säuren der Fettreihe mit höherem Molekulargewicht ist die Hoogewerff-van Dorpsche Methode nicht besonders zu empfehlen, weil hierbei, und zwar oftmals als Hauptprodukte, die den betreffenden Aminen entsprechenden Nitrile erhalten werden.

Für solche Säuren wird vorgeschlagen das Biomamid zu isolieren und mit Kalk zu destillieren¹⁾ oder den bei ungenügendem Alkalizusatz nach der Gleichung



entstehenden Harnstoff zu verarbeiten. Auch hier wird die Zersetzung am besten durch Destillieren mit Kalk bewirkt, dabei geht aber natürlich die eine Hälfte der angewandten Substanz verloren und erschwert die Reinigung des Amins²⁾.

Weit vorteilhafter ist das von Elizabeth Jeffreys gearbeitete Verfahren³⁾. Diese Methode basiert auf der Beobachtung von Lengfeld und Stieglitz⁴⁾, daß die Säurebiomamide auch in methylalkoholischer Lösung durch Natriummethylat die „Beckmannsche Umlagerung“ erfahren und Urethane bilden.



Es ist dabei nicht nötig, die oft schwierig erhaltlichen Brom-(Chlor)amide zu isolieren, man verfährt vielmehr so, wie Jeffreys zur Gewinnung des Pentadecylamins.

25.5 g (1 Mol) Palmitinsäureamid werden in 65 g Methylalkohol durch schwaches Erwärmen gelöst, mit einer Auflösung von 4.6 g Natrium (2 Atome) in 115 g Methylalkohol gemischt und sofort mit

¹⁾ Hoogewerff und van Dorp, Rec 6, 376 (1887) Ausbeute an Octylamin 45 Proz.

²⁾ Turpin, B 21, 2487 (1888).

³⁾ B 30, 898 (1897) — Am 22, 14 (1899) — Gutt, B 40, 2061, (1907).

⁴⁾ Am 18, 215, 504 (1893), 16, 370 (1894) — Stieglitz, Am 18, 751 (1896) — McCoy, Am 21 116 (1899).

Biom (16 g = 1 Mol) tropfenweise versetzt. Zur Vollendung der Reaktion wird die Mischung 10 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Man kann mit gleichem Erfolge zuerst das Biom und dann das Natriummethylat anwenden. Nachdem mit Essigsäure neutralisiert worden ist, wird der Alkohol abdestilliert und der Rückstand durch Waschen mit kaltem Wasser von Natriumsalzen befreit. Um das Urethan von wenig unverändertem Palmitinsäureamid zu trennen, wird es in warmem Ligroin (Smp 70–80°) aufgenommen. Etwas Palmitinsäureamid (Smp 104°) bleibt ungelöst und kann zu weiteren Versuchen verwendet werden. Die Ausbeute an Urethan (Smp 60 bis 62°) beträgt 83–94 Proz der theoretischen.

Zur Darstellung von Pentadecylamin aus dem Urethan kann man dieses durch Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure (5 Stunden im Rohr auf 200°) oder mit konzentrierter Schwefelsäure (1 Stunde auf 110–120° in offenem Kolben) verseifen und das Amin aus seinen Salzen durch Eindampfen mit alkoholischem Kali und Destillieren gewinnen. Viel bequemer und unter direkter Bildung des freienamins destilliert man das Urethan gemengt mit drei- bis viermal seinem Gewichte an geloschem Kalk. Das Amin wird dann quantitativ nach folgender Gleichung gebildet:



Das auf letzterem Wege erhaltene Amin wird in Ligroin gelöst, mit festem Atzkali möglichst getrocknet und dann, nach Entfernung des Ligroins, durch einstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade über Natrium und darauffolgendes Destillieren völlig von Wasser befreit.

Diamide von Oithodicarbonsäuren zu Diaminen abzubauen gelingt nicht.

Ungesättigte Säuren lassen sich im allgemeinen auch nicht abbauen (Freundler¹⁾, Hofmann, Freund und Gudemann²⁾, doch ist es Willstätter³⁾ gelungen, das Amid der β^2 -Cycloheptencarbonsäure, allerdings in schlechter Ausbeute (ca 20 Proz) in β^2 -Ammocyclohepten zu verwandeln.

Hypoiodite scheinen unwirksam zu sein, wenigstens wird aus Phthalimid mit Jod und Kalilauge keine Anthranilsäure erhalten. Dagegen gelingt die Hofmannsche Reaktion mit Jodäthylbenzol⁴⁾.

Über Abbau der Säureimide siehe S 857.

Über Amidchloride und Imidchloride Wallach, Ann 184, 1 (1876).

Über Imidoäther Pinnet, B 16, 353, 1654 (1883), 17, 184, 2002 (1884), 23, 3920 (1890), 26, 2126 (1893), 27, 984 (1894) — Lossen, Ann 252, 176, 211 (1889) — B 17, 1587 (1884) —

¹⁾ Bull (3), 17, 420 (1897).

²⁾ B 21, 2695 (1888) — Siehe auch Weerman, Rec 26, 203 (1907).

³⁾ Ann 317, 243 (1901).

⁴⁾ Tscheininak, B 36, 218 (1903).

Tafel und Enoch, B **23**, 105 (1890) — Bushong, Am **18**, 490 (1896)

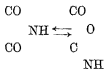
Über elektrolitische Reduktion der Saureamide zu Alkylaminen Baillie und Tafel, B **32**, 68 (1899) — Guerbet, Bull (3), **21**, 778 (1899)

Kryoskopische Untersuchungen über Saureamide Auerweis, Z phys **30**, 529 (1899) — Meldrum und Turner, Proc **24**, 98 (1908) — Soc **93**, 876 (1908)

Zehnter Abschnitt

Säureimidgruppe.

Die Konstitution der Saureimide, ob dieselben tautomer sind und je nach den Umständen in der symmetrischen und der asymmetrischen Form auftreten



oder ob manchen von ihnen eine der beiden Formen ausschließlich zukommt, ist noch nicht mit Sicherheit erkannt

Literatur

Anschutz, B **28**, 59 (1895) — Ann **295**, 27 (1897)

Tiemann, B **24**, 3424 (1891)

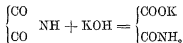
Hoogewerff und van Dorp, Rec **11**, 84 (1892), **12**, 12 (1893), **13**, 93 (1894), **14**, 272 (1895)

Van der Meulen, Rec **15**, 323 (1896)

Kriesewitzki, Z phys **28**, 408 (1899)

Wahrscheinlich ist die symmetrische Form die stabile

1 Gegen Alkali erweisen sich die Saureimide als „Pseudosauren“, indem sie sich nur „verzögert“ titrieren lassen, unter Übergang in die Salze der Aminosäuren (Hans Meyer¹)



Diese Reaktion läßt sich zur quantitativen Bestimmung der Saureimide, und vor allem zu ihrer Unterscheidung von Aminosäuren verwenden¹⁾²⁾

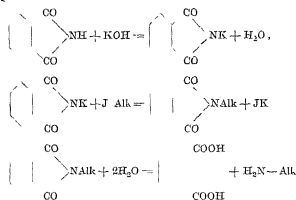
¹⁾ M **21** 913 (1900)

²⁾ Hans Meyer, M **21**, 955 (1900)

Verhalten gegen Ammoniak Aschan, B 19, 1399 (1886)

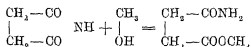
Der Wasserstoff der Säureimide läßt sich sowohl durch positive, als auch durch negative Reste vertreten, aber die Säureimide geben im Gegensatz zu den Amidn keine Salze mit Mineralsäuren

2 Reaktion von Gabriel¹⁾ Die Fähigkeit der Säureimide, speziell des Phthalamids, beständige Kaliumsalze zu liefern, die glatt mit Halogenalkylen usw reagieren, und dann durch sauchende Salzsäure oder Lauge leicht in Phthalsäure und primäre Amine oder deren Derivate gespalten werden



findet vielfache Anwendung und ist auch zur Diagnose von Säureimiden verwertbar

3 Aufspaltung der Säureimide nach Hoogewerff und van Dorp Durch Erhitzen mit Methylalkohol unter Druck lassen sich die Säureimide der Fettreihe zu Estern der entsprechenden Amidosäuren aufspalten



Man erhitzt im Einschmelzrohre 3 Stunden lang mit der 8fachen Menge absoluten Alkohols auf 170°. Das Reaktionsprodukt wird aus Aceton umkrystallisiert²⁾

Die Amidosäuren der Pyridinreihe gehen dagegen merkwürdigerweise unter dem Einflusse von Methylalkohol schon bei 100° unter Abspaltung der Amidogruppe in Estersäuren über (Kirpal³⁾)

Zur Bildung der Amidosäureester von aromatischen Substanzen

¹⁾ B 20, 2224 (1887), 24, 3104 (1891) Hier noch weitere Literaturangaben

²⁾ Rec 18, 358 (1899)

³⁾ M 21, 959 (1900) — Siehe S 559

ist das Verfahren auch nicht zu verwenden, doch kann man diese Derivate auf einem Umwege erhalten (Nachenius¹⁾)

Sehr leicht reagieren indessen die Isoimide (van der Meulen²⁾)

Über Aufspaltung der Saureimide durch Phenole Van Benkeleveen, Rec 19, 32 (1900)

4 Abbau der Saureimide nach Hofmann

Die Saureimide lassen sich ebenso leicht wie die Saureamide mittels alkalischer Brom-(Chlor-)Lösung abbauen (siehe S 850ff)

Nach Seidel und Bittner³⁾ ist es zum Gelingen der Reaktion notwendig, die Saureimide zuerst einige Zeit mit der Lauge reagieren zu lassen (eine Stunde lang ruhen), da erst nach der Aufspaltung zur Amidosäure der Abbau stattfinden kann

Es zeigt sich dabei oftmals, daß unterchlorigsaures Alkali bessere Resultate gibt als Hypobromit⁴⁾

Zur Darstellung von Anthranilsäure α B verfährt man nach dem D R P 55988 (1891) folgendermaßen

Ein Gewichtsteil fein verteiltes Phthalimid wird gleichzeitig mit zwei Gewichtsteilen festem Natriumhydroxyd unter Kühlung in sieben Gewichtsteilen Wasser aufgelöst, dann gibt man unter beständigem Rühren zehn Gewichtsteile auf 5,06 Proz NaOCl-Gehalt eingestellter Hypochloritlösung hinzu und erwärmt die Mischung einige Minuten auf etwa 80° C, bei welcher Temperatur sich die Umsetzung rasch vollzieht. Nach dem Abkühlen der Flüssigkeit neutralisiert man mit Salzsäure oder Schwefelsäure und gibt einen genügenden Überschuß von Essigsäure hinzu, wodurch sich ein großer Teil der entstandenen Anthranilsäure krystallinisch abscheidet. Man filtriert und wäscht die Anthranilsäure mit kaltem Wasser aus. Die vereinigten Laugen versetzt man zweckmäßig mit Kupferacetat, wodurch sich aus denselben schwer lösliches anthranilsaures Kupfer abscheidet, das nach bekannten Methoden in Anthranilsäure übergeführt wird

¹⁾ Rec 18, 364 (1899)

²⁾ Rec 15 323 (1896)

³⁾ M 28, 422 (1902)

⁴⁾ Graebe, B 84, 2111 (1901)

Sechstes Kapitel

Diazogruppe. — Azogruppe. — Hydrazingruppe. — Hydrazogruppe.

Erster Abschnitt

Reaktionen der Diazogruppe.

1 Diazoderivate der Fettreihe

a) Qualitative Reaktionen

Die Diazoverbindungen der Fettreihe besitzen eine etwas andere Struktur als diejenigen der aromatischen Reihe, indem bei ihnen beide Stickstoffatome an denselben Kohlenstoff gebunden sind, strenge genommen mußte man sie daher als „innere Azoverbindungen“ bezeichnen ¹⁾

Als echte Diazoverbindung der Fettreihe ist das diazoathan-sulfosaure Kalium²⁾ zu betrachten

Als Unterschiede im Verhalten zwischen aliphatischen und aromatischen Diazoverbindungen sind hauptsächlich anzuführen

1 Die Unfähigkeit der ersteren, Diazoaminverbindungen zu bilden

2 Das Bestreben, wenn irgend möglich an Stelle der beiden austretenden Stickstoffatome zwei einwertige Atome oder Radikale zu substituieren

So entstehen

a) beim Kochen (der Diazofettsäureester) mit Wasser oder verdünnten Säuren Oxy Säuren,

b) mit Alkoholen und Phenolen die entsprechenden Ather,

c) mit Halogenwasserstoffsäuren³⁾ die betreffenden gesättigten Monohalogenverbindungen (Chlormethyl aus Diazomethan, Chloressigsäure aus Diazoessigsäure),

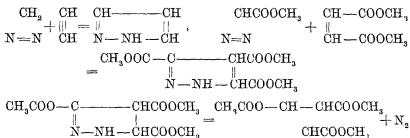
¹⁾ Curtius, J pr (2), 39, 114 (1888) — B 23, 3036 (1890)

²⁾ E Fischer, Ann 190, 302 (1879) — Hantzsch, B 35, 897 (1902)

³⁾ Einwirkung von Flußsäure Curtius, J pr (2), 38, 429 (1887)

- d) mit Halogenen Disubstitutionsprodukte,
 e) mit organischen Säuren Ester,
 f) mit aromatischen Aminen die entsprechenden sekundären Basen

3 Mit Acetylderivaten und mit den Estern ungesättigter Säuren entstehen Pyrazol- bzw. Pyrazolinderivate. Letztere gehen beim Erhitzen unter Stickstoffabspaltung in Trimethylencarbonsäureester über.¹⁾



4 Einwirkung auf Cyan Peratonei und Azzarello, Gazz. 38, I, 76 (1908) — auf Blausäure Peratonei und Palazzo, Gazz. 38, I, 102 (1908)

5 Unter dem Einfluß konzentrierter Laugen werden Diazofettsäureester verseift und zugleich zu dimolekularen Verbindungen²⁾ polymerisiert. Die entstehenden Derivate zeigen mit konzentrierter Salpetersäure schöne purpurrote, blaue und grüne Färbungen.

6 Bildung von Pseudophenyllessigsäure Buchner, B. 29, 108 (1896), 32, 705 (1899)

b) Quantitative Bestimmung der aliphatischen Diazogruppe³⁾

Die aliphatische Diazogruppe kann nach Curtius⁴⁾ auf folgende Arten bestimmt werden:

- 1 Durch Titration des Stickstoffs mit Jod,
- 2 durch Analyse des Jodderivates der Verbindung,
- 3 durch Bestimmung des Stickstoffs auf nassem Wege

1 Bestimmung des Stickstoffs durch Titrieren mit Jod⁵⁾

Der Prozeß vollzieht sich nach der Gleichung:



¹⁾ Buchner, B. 22, 2105 (1889) Ann. 273, 214 (1893) — Pechmann, B. 27, 1888, 3247 (1894), 31, 2950 (1898), 32, 2299 (1899), 33, 3594 (1900)

²⁾ Curtius und Lang, J. pr. (2), 38, 582 (1887) — Hantzsch und Silberrad, B. 38, 58 (1900)

³⁾ Siehe auch S. 503

⁴⁾ B. 18, 1285 (1885) — J. pr. (2), 38, 421 (1887) — v. Pechmann, B. 27, 1889 (1894)

⁵⁾ J. pr. (2), 38, 423 (1887)

Etwas mehr als die berechnete Menge Jod wird genau abgewogen, in absolutem Ather gelöst und zu einer Auflösung der abgewogenen Menge Diazoester in Ather aus einer Burette zulaufen gelassen, bis die citronengelbe Farbe in Rot umschlägt.

Man erwärmt gegen das Ende der Reaktion die zu titrierende Flüssigkeit auf dem Wasserbade. Der Farbumschlag läßt sich schärf erkennen.

Die übrig bleibende Jodlösung wird in einem Kolbchen von bekanntem Gewichte vorsichtig abgedampft und das zurückbleibende Jod gewogen.

2. Analyse des durch Verdrängung des Stickstoffs entstehenden Jodproduktes.¹⁾

In dem Jodderivate des Esters kann man entweder eine Jodbestimmung machen, oder noch einfacher so vorgehen, wie dies Curtius bei der Untersuchung des Diazoacetamids angegeben hat.

Eine abgewogene Menge der Substanz wird in einem Becherglase von bekanntem Gewichte in wenig absolutem Alkohol gelöst und mit Jod bis zu dauernden Rotfärbung versetzt. Nach dem Verdunsten der Flüssigkeit auf dem Wasserbade wird der geringe Ueberschuß an Jod durch anhaltendes gelindes Erwärmen entfernt und der homogene, schon krystallisierende Rückstand gewogen.

Diese beiden Verfahren, den Stickstoffgehalt einer fetten Diazoverbindung mittels Jod zu bestimmen, lassen sich nur bei ganz reinen Substanzen mit Erfolg anwenden.

Bei Gegenwart von Verunreinigungen tritt der Farbumschlag von Gelb in Rot viel eher ein, als aller Stickstoff durch Jod ersetzt ist.²⁾

3. Bestimmung des Diazostickstoffs auf nassem Wege.

Wegen der großen Flüchtigkeit der aliphatischen Diazosäureester ist eine der S. 866 geschilderten Methode analoge Stickstoffbestimmung nicht zu empfehlen.

Man verfährt vielmehr wie folgt.³⁾

In den mit Wasser gefüllten geräumigen Zylinder A (Fig. 224) ist ein U-förmig gebogenes dünnes Capillarrohr 1 in der Weise ein-

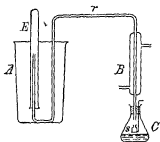


Fig. 224

¹⁾ J. pr. (2), 88, 417 (1887).

²⁾ Siehe auch Wegscheider und Gehring, M. 24, 364 (1903), 29, 525 (1908). — Eine Erklärung für derartige Resultate, die weniger Diazokörper anzeigen, als faktisch vorhanden ist, gibt Greulich, Diss., Jena 1905, S. 25, für den Fall des Diazoacetons.

³⁾ Curtius, J. pr. (2), 88, 417 (1887).

gesenkt, daß es das Niveau der Flüssigkeit ein Stück überragt. Über den einen Schenkel wird ein Meßrohr E gestulpt, während der andere mit einem kleinen, vertikal stehenden Kühler B verbunden ist, an dessen unteres Ende ein sehr kleines Kolbchen c mit einem Gummistopfen, durch welchen ein löffelförmig gebogener Platindraht luftdicht geführt ist, angeschlossen werden kann.

Dieses Kolbchen wird zum Teile mit ausgekochter, sehr verdünnter Schwefelsäure gefüllt, die abgewogene Substanz (ca 0.2 g) in dem kleinen Flaschchen s mit Glaskugelschluß auf das löffelförmige Ende des Platindrahtes gebracht und das Kolbchen hierauf durch den Gummistopfen mit dem Kühler luftdicht verbunden. Sobald das Luftvolumen in dem Eudiometerrohr keine Veränderung mehr erleidet, was man in sehr empfindlicher Weise durch den Stillstand eines in der Capillariole befindlichen kleinen Wassertropfens beobachten kann, best man das Anfangsvolumen und die Temperatur ab, schleudert das Einweichen mit der Substanz durch Schütteln des Platindrahtes in die Flüssigkeit hinein und erhitzt die letztere allmählich zum Sieden.

Nach wenigen Minuten ist die Zersetzung zu Ende, worauf man vollständig erkalten läßt, das Meßrohr so weit in die Höhe schiebt, bis das Niveau der Flüssigkeit in demselben mit demjenigen des großen Zylinders übereinstimmt, und nun das vergrößerte Volum unter annähernd denselben Druck- und Temperaturverhältnissen abliest.

Die Differenz der Volumina entspricht dem Volum des ausgetriebenen Diazostickstoffs.

Will man den Stickstoffgehalt einer Verbindung bestimmen, welche neben der Diazogruppe noch Amid enthält, z. B. des Diazoacetanids, so verwendet man als Zersetzungsflüssigkeit verdünnte Salzsäure und kann dann das entstandene Ammoniak im Rückstande durch Platinchlorid ermitteln, demnach den Diazo- und den Amidstickstoff in einer Operation gleichzeitig nebeneinander bestimmen.

Ernst Müller hat¹⁾ den Apparat folgendermaßen recht zweckmäßig modifiziert.

In dem kleinen Becherglase a (Fig. 225) wird der Diazoester abgewogen und in das Kolbchen b, in welchem sich etwas verdünnte Schwefelsäure befindet, gebracht. Hierauf wird das Kolbchen b durch den Stopfen d mit

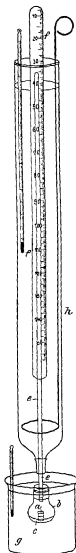


Fig. 225

¹⁾ Diss., Heidelberg 1904, S. 48

der Röhre e, über welche das Eudiometer f gestülpt ist, verbunden. Kolbchen wie Eudiometer werden durch die Kühlgefäße g und h auf gleiche konstante Temperatur t gebracht. Nun wird am Eudiometer f das Volumen v_1 abgelesen, alsdann nach dem Entfernen des Kühlgefäßes g durch Klopfen an das Kolbchen b das Becherglas a mit dem Diazoester umgeworfen. Durch die Schwefelsäure wird der Diazoester unter Aufbläuen zersetzt. Um allen Stickstoff auszutreiben, wird am Schlusse des Versuchs das Kolbchen b noch erwärmt, wobei natürlich das Eudiometer gehoben werden muß, damit in b kein zu großer Druck entsteht. Nachdem das Kolbchen b mittels des Kühlgefäßes g wieder auf die frühere Temperatur gebracht worden ist, wird das jetzige Volumen v_2 am Eudiometer abgelesen. Die Differenz der beiden Ablesungen $v_2 - v_1$ gibt das entworfene Stickstoffvolumen an.

Diese volumetrische Methode pflegt etwa 1—1½ Proz. zu niedrige Werte zu liefern.

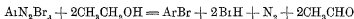
Analyse von Triazopropionsäureester Richmond, Forster und Fierz, Soc 93, 673 (1908) — Richmond, Analyst 33, 179 (1908)

2 Aromatische Diazogruppe

a) Reaktionen, welche unter Abspaltung des Stickstoffs verlaufen

1 Ersatz der Diazogruppe durch Hydroxyl¹⁾ Erfolgt beim Kochen der Diazoniumsulfate (Chloride) mit Wasser. Nitrate geben dabei als Nebenprodukte Nitrophenole.

2 Ersatz der Diazogruppe durch Halogene. Bezüglich des Ersatzes durch Chlor siehe S. 783. Brom wird leichter, und noch leichter Jod eingeführt. Zur Einführung von Brom eignen sich besonders die Perbromide, welche bei Kochen mit Alkohol nach der Gleichung



zerfallen

Einführung von Fluor Wallach, Ann 243, 739 (1888)

3 Ersatz der Diazogruppe durch Wasserstoff²⁾

a) Alkoholmethode. Beim Kochen der Diazolosungen mit absolutem Methyl oder Äthylalkohol wird gewöhnlich die Diazogruppe unter Eintritt von Wasserstoff eliminiert, während der Alkohol zu Aldehyd oxydiert wird.

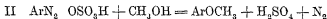
¹⁾ Gries, Ann 137, 67 (1866) — Hirsch, B 24, 325 (1891) — Müller und Hauser, C r 114, 549, 669, 760, 1438 (1892) — Bull (3), 9, 353 (1893) — Über Fälle, in denen die Reaktion versagt, siehe S. 787 u. Tritesch, Diss., Zürich 1907, S. 47 — Borsche und Bothe, B 41, 1942 (1908)

²⁾ Gries, Ann 137, 67 (1866) — Remsen und Graham, Am 11 319 (1889)

Es sind indessen zahlreiche Fälle bekannt geworden, wo die Reaktion nicht nach der Gleichung



allein, sondern mehr oder weniger auch unter Eintritt von Alkyl-oxyden (Phenolatherbildung) verläuft¹⁾



Der Verlauf der Reaktion hängt von der Natur des Alkohols, des Diazokörpers, der Säure, vom Drucke und der Temperatur ab

In der Pyridinreihe scheint die Reaktion ausschließlich nach Gleichung II zu erfolgen

b) Verfahren von Mai²⁾ Hier wird die Reduktion mittels unterphosphoriger Säure bewirkt. Man verwendet entweder die kaufliche Säure (sp. Gew. 1.15) oder das Calcium- oder Natriumsalz, das durch die berechnete Menge Schwefelsäure oder Salzsäure zerlegt wird.

Die Methode ist sehr empfehlenswert. Bei der p-Aminophenylsulfonsäure führte sie allein zum Ziele³⁾

217 g p-Aminophenylsulfonsäure werden in einem Liter Wasser und 260 ccm Salzsäure (sp. Gew. 1.12) gelöst, und unter Umrühren und Kühlen mit 350 ccm 3-n. Nitritlösung diazotiert. Die filtrierte Diazolösung wird in eine Lösung von 530 g technischem Natriumhypophosphit und 650 ccm Salzsäure (1.12) in einem Liter Wasser eingetragen, wobei die Temperatur nicht über + 2° steigen soll.

Die Stickstoffentwicklung beginnt alsbald und ist nach ca. 18-stündigem Digerieren bei + 2 bis + 5° vollständig beendet. Man filtriert nun von einem geringfügigen Niederschlage in 1250 ccm 25-prozentigen Ammoniaks hinein und schlägt durch Zusatz von 500 ccm krystallisierten Bariumchlorids, in 1½ l Wasser gelöst, Phosphorsäure und phosphorige Säure nieder. Das Filtrat wird mit Essig-

¹⁾ Wroblewski, Z. f. Ch. 1870, 164 — B. 3, 98 (1870), 17, 2703 (1884) — Fittica, B. 6, 1209 (1873) — Hayduck, Ann. 172, 215 (1874) — Zander, Ann. 198, 1 (1879) — Valentine, Ann. 202, 351 (1880) — Payson, Ann. 221, 210 (1883) — Mohr, Ann. 221, 220 (1883) — Heffter, Ann. 221, 353 (1883) — Brown, Am. 4, 374 (1883) — Schulz, B. 17, 408 (1884) — Haller, B. 17, 1887 (1884) — Holmann, B. 17, 1917 (1884) — Remsen, B. 18, 95 (1885) — Limpricht, B. 18, 2170, 2185 (1885) — Widmann, B. 18, 151 (1885) — Remsen und Palmer, Am. 8, 243 (1886) — Remsen und Oindorff, Am. 9, 387 (1887) — Remsen und Graham, Am. 11, 319 (1889) — Oindorff und Lauffman, Am. 14, 45 (1892) — Remsen und Dashiell, Am. 15, 105 (1893) — Metcalf, Am. 15, 301 (1893) — Parks, Am. 15, 320 (1893) — Shober, Am. 15, 379 (1893) — Beeson, Am. 16, 235 (1894) — Marckwald, B. 27, 1318 (1894) — Griffin, Am. 19, 103 (1897) — Chamberlain, Am. 19, 531 (1897) — Cameron, Am. 20, 229 (1898) — Franklin, Am. 20, 455 (1898)

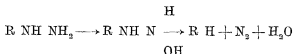
²⁾ B. 35, 102 (1902)

³⁾ Berthelm, B. 41, 1835 (1908)

säure neutralisiert und das phenylaminsäure Zink mit überschüssigem Zinkacetat gefällt. Ausbeute an reiner Säure ca. 50 Proz. der Theorie.

c) Ueberführung in Hydrazin und Oxydation. Durch Zinnchlorür in salzsaurer Lösung¹⁾, oder durch Verwandlung in diazofsulfosäure Salze und Reduktion dieser mit überschüssigem Alkalisulfit oder besser Zinkstaub und Essigsäure²⁾ werden die Diazokörper in Hydrazine, resp. durch kochende Salzsäure spaltbare hydrazinsulfosäure Salze verwandelt.

Oxydationsmittel befein³⁾ nach dem Schema



Kohlenwasserstoffe. Am besten arbeitet man mit Kaliumchromat⁴⁾.

d) Andere Methoden, die Diazogruppe durch Wasserstoff zu ersetzen.

Reduktion mit Zinnchlorür. Effront und Merz, B 17, 2329, 2341 (1884). — Culmann und Gasiorowsky, J pr (2), 40, 97 (1889). — Mit Zinnoxidulnatron. Friedländer, B 23, 587 (1889). — Königs und Carl, B 23, 2672, Ann (1890). — Mit Kupferpulver und Ameisensäure. Tobias, B 23, 1632 (1890).

Einwirkung von Phenol auf Diazokörper. Hüsch, B 23, 3705 (1890). — von Essigsäure. Orndorff, Ann 10, 368 (1881). — von Essigsäureanhydrid. Wallach, Ann 235, 233 (1886).

4. Ersatz der Diazogruppe durch andere Reste. Sulfhydatgruppe. Klason, B 20, 349 (1887). — Bildung von Xanthogensäureestern und Thiophenolen. D R P 45120 (1887). — Leuckart, J pr (2), 41, 184 (1890). — Sulfinsäuren. Gattermann, B 32, 1136 (1899). — Nitilbildung. Sandmeyer, B 17, 2653 (1884), 18, 1492 (1885). — Rhodamide. Gattermann, Hausknecht, B 23, 738 (1890). — Thurnauer, B 23, 770 (1890) usw.

b) Reaktionen, bei welchen die Diazogruppe erhalten bleibt (Kuppelungsreaktionen).

1. Bildung von Diazoaminoverbindungen

Dieselben entstehen aus Diazokörpern und primären und sekundären Aminen der Fettreihe, Benzolreihe und Pyridinreihe, wenn man äquimolekulare Mengen der Komponenten in gekühlter wässriger

¹⁾ V. Meyer und Lecco, B 16, 2976 (1883).

²⁾ E. Fischer, Ann 190, 71 (1877). — Reychler, B 20, 2463 (1887).

³⁾ Baeyer und Haller, B 18, 90, 92 (1885). — Zincke, B 18, 786 (1885). — Armstrong und Wynne, Proc 6, 11, 75, 127 (1890), 7, 27 (1891). — D R P 57910 (1890). — D R P 77596 (1894). — Siehe auch S 880.

⁴⁾ Chattaway, Proc 24, 10 (1908). — Soc 93, 271 (1908).

Losung zusammenbringt. Das betreffende Amin wird in Form eines Mineralsalzes angewandt und durch die entsprechende Menge Natriumacetatlosung freigemacht. Die in Wasser und verdünnten Säuren und Alkalien unlöslichen Diazaminokörper können aus alkalihaltigem Alkohol¹⁾ umkristallisiert oder durch Digerieren mit alkoholischer Schwefelammoniumlösung gereinigt werden²⁾. Sie sind im allgemeinen gelb, das Diazaminohydrochinolin dagegen ist farblos³⁾.

Reaktionen der Diazaminokörper $\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{NHR}$
(R)

Das Wasserstoffatom der Iminogruppe zeigt die typischen Reaktionen eines sekundären Aminwasserstoffs, es ist auch durch Metall vertretbar.

Bei aromatischen Diazaminokörpern, bei denen Desmotropie vorhegt, hat sich Phenylisocyanat als diagnostisch wertvolles Reagens erwiesen⁴⁾.

Unterschiedlich von den Diazokörpern färben sich die Diazaminokörper in alkoholischer Lösung nicht auf Zusatz von m-Phenylendiamin. Nach dem Ansäuern mit Essigsäure entsteht aber eine tieforangerote Färbung (Chrysoidinreaktion⁵⁾).

Aromatische Diazaminverbindungen mit unbesetzter Parastellung⁶⁾ gehen beim Stehen ihrer alkoholischen Lösungen (mit etwas salzsaurem Anilin usw.) in Para-Aminoozverbindungen über⁷⁾.



Bei besetzter Parastellung entstehen Orthoaminoozokörper.

Die Geschwindigkeit der Umlagerung ist der Stärke der Säure des angewandten Anilinsalzes proportional vgl. Goldschmidt und Reinders, B 29, 1369, 1899 (1896).

Die Diazaminokörper zeigen im übrigen alle Reaktionen der Diazokörper, nur sind sie viel beständiger und werden erst bei höheren Temperaturen und weniger explosionsartig zersetzt.

Über ihre quantitative Bestimmung siehe S. 867 ff.

¹⁾ Schraube, B 30, 1399 (1897).

²⁾ Bernthsen und Goske, B 20, 928 (1887).

³⁾ Bamberger und Dieckmann, B 26, 1210 (1893) — Bamberger, B 27, 2933 (1894).

⁴⁾ Heine Goldschmidt und Holm, B 21, 1016 (1888) — Goldschmidt und Molinari, B 21, 2557 (1888) — Goldschmidt und Baidach, B 25, 1359 (1892) — v. Pechmann, B 28, 874 (1895) — Schraube und Fritsch, B 20, 288 (1896).

⁵⁾ O. N. Witt, B 10, 1309 (1877) — Fieswell und Green, Soc 47, 923 (1885).

⁶⁾ In gewissen Fällen läßt sich auch bei besetzter Parastellung Umlagerung erzwingen — Nolting und Witt, B 17, 77 (1884).

⁷⁾ Kekulé, Z f Ch 1866, 689 — Goldschmidt und Baidach, B 25, 1347 (1892).

2 Bildung von Azofarbstoffen.

Siehe hierüber S 781 Weiter ist noch folgendes zu bemerken

Sterische Behinderung der Kuppelungsfähigkeit Zur Bildung von Aminoazoverbindungen sind von den tertiären Aminen nur jene befähigt, welche entweder die Parastellung oder beide Orthostellungen unbesetzt enthalten Im ersten Falle entstehen Para-, im letzteren Orthoaminoazoverbindungen

Ist die Parastellung frei, aber eine oder beide Orthostellungen besetzt, so läßt sich die Kuppelung im allgemeinen gar nicht oder doch nur sehr schwierig und nur mit den reaktionsfähigsten Diazokörpern (p-Nitroanilin) erzwingen ¹⁾ ²⁾ ³⁾ Sekundäre Amine hingegen lassen sich unter diesen Umständen ganz normal kombinieren ⁴⁾

Das gleiche gilt von den Oxyazokörpern,*) nur tritt bei Phenolen mit besetzter Parastellung manchmal dadurch Azofarbstoffbildung ein, daß der Substituent (namentlich Carboxyl Paraoxybenzoesäure) abgespalten wird ⁵⁾

Unterscheidung von Para- und Orthooxyazokörpern Liebermann und Kostanecki, B 17, 885 (1884) — H Goldschmidt und Rosell B 23 487 (1890) — Lagodzinski und Mateesen, B 27, 961 (1894)

Über einen Fall der Bildung des Orthooxyazokörpers bei unbesetzter Parastellung Michel und Grandmougin, B 26, 2353 (1893)

c) Quantitative Bestimmung der Diazogruppe aromatischer Verbindungen

Die Bestimmung der aromatischen Diazogruppe ⁷⁾ ⁸⁾ erfolgt gewöhnlich ähnlich der S 860 angeführten Methode, am besten jedoch im Lungeschen Nitrometer unter Benutzung 40proz Schwefelsäure (Bamberger ⁹⁾)

Wird die Bestimmung im Kohlendioxydstrome ausgeführt, so ist die Luft vorher bei 0° auszutreiben (Hantzsch ¹⁰⁾), wenn die Verbindungen leicht zersetzlich sind

Bei der Bestimmung mittels des Nitrometers ist die Tension der

¹⁾ In gewissen Fällen läßt sich auch bei besetzter Parastellung Umlagerung erzwingen — Nolting und Witt B 17, 77 (1848)

²⁾ Friedländer M 19, 627 (1898)

³⁾ Weinberg, B 25, 1612 (1892)

⁴⁾ Die entgegengesetzten Resultate von Heidelberg, B 20, 150 (1887) sind nach Friedländer falsch

⁵⁾ Limpricht, Ann 263, 246 (1891) — Kostanecki und Zibel, B 21, 1695 (1891)

⁶⁾ Nolting und Kohn B 17, 355, Ann (1884) — Siehe auch S 469

⁷⁾ Knochenagel B 23, 2997 (1890)

⁸⁾ Fehmann und Fiebensius, B 27, 706 (1894)

⁹⁾ B 27, 2598 (1894)

¹⁰⁾ B 28, 1741 (1895)

zur Zersetzung benutzten Schwefelsäure vom Vol Gew 1 306 (15°) nach Regnault mit 94 mm in Rechnung zu bringen

Den Diazostickstoff normaler Diazotate bestimmt Hantzsch¹⁾ durch Lösen des Salzes in Eiswasser, Zusatz von Salzsäure, Verdrängen der Luft durch Kohlendioxyd im Kaltegemisch, nachheriges Zufließenlassen von Kupferchlorurlösung und schließliches Erhitzen bis zum Sieden, wobei von allen Lösungen gemessene Volumina genommen und die in ihnen enthaltene Luftmenge durch Kochen ermittelt und vom Volum des Diazostickstoffs abgezogen wird

Zur Stickstoffbestimmung in dem Zinnchloriddoppelsalze des m-Diazobenzaldehydchlorids übergossen Tiemann und Ludwig²⁾ die Substanz in einem Kolbchen mit ausgekochtem Wasser und verbanden einerseits mit einem Kohlensäureentwicklungsapparate, andererseits mit einem Gasableitungsrohr. Nach der Verdrängung aller Luft aus dem Apparate wurde das Gasableitungsrohr unter ein mit Kalilauge gefülltes Eudiometer gebracht und die im Kolben befindliche Flüssigkeit langsam zum Sieden erhitzt, schließlich aller entwickelte Stickstoff durch erneutes Einleiten von Kohlendioxyd in die Meßrohr übergetrieben

Häufiger als die eigentlichen Diazokörper werden Diazoamino-körper untersucht. Goldschmidt und Reinders³⁾ sind zu diesem Zwecke zuerst so verfahren, daß sie die zu untersuchende gewogene Substanz in ein Kolbchen spulten und dieses nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure mit einer Hempelschen Burette in Verbindung brachten. Dann wurde das Kolbchen erwärmt, solange noch Gasentwicklung wahrzunehmen war. Nach dem Auskühlen des Kolbchens wurde die dem Diazostickstoff entsprechende Volumzunahme gemessen. So einfach dieses Verfahren war, so bot es doch einen großen Uebelstand. Es war nämlich schwierig, Kolbchen und Burette auf die gleiche Temperatur zu bringen, und bei dem relativ großen Volumen des im Kolbchen enthaltenen Gases konnten so leicht erhebliche Fehler gemacht werden.

Besser ist folgendes Verfahren derselben Autoren^{4) 5)}. Das Kolbchen, in welches die abgewogene Substanz gebracht worden ist, wird nach Beschückung mit 50 ccm einer 33proz Schwefelsäure mit einem doppelt durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen, in dessen einer Öffnung sich ein Gasleitungsrohr befindet, während in der anderen ein kurzer Rückflußkühler mit Wasserkühlung steckt. Das obere Ende des Kühlers ist mit einem mit Natronlauge gefüllten Stadelshohen Stickstoffbestimmungsapparate verbunden. Durch das Leitungsrohr wird so lange luftfreies Kohlendioxyd (aus gekochtem Marmor und Salzsäure entwickelt) durch das kalt gehaltene Kolbchen

¹⁾ B 33, 2159, Ann (1900)

²⁾ B 15, 2045 (1882)

³⁾ B 29, 1369 (1896) — Vaubel, Z ang 15, 1210 (1902)

⁴⁾ B 29, 1369 (1897)

⁵⁾ Goldschmidt und Merz, B 30, 671 (1897)

getrieben, bis das Gas von der Natriumlauge vollständig absorbiert wird. Dann wird das Kolbchen rasch einhitzt und das entwickelte Gas im Stadelschen Apparate aufgefangen. Nach Beendigung der Gasentwicklung wird wieder Kohlendioxyd durch den Apparat geführt. Nachdem das Gas eine Zeitlang über der Natriumlauge gestanden ist, wird es zur Messung des Volumens in ein Eudiometer übergeführt. Die Berechnung des Prozentgehaltes an Diazostickstoff erfolgt nach Ablesung der Temperatur und des Barometereistandes nach der gewöhnlichen Formel.

Da übrigens eine geraume Zeit erforderlich ist, um die Luft vollständig aus dem Apparate zu vertreiben, während deren die Säure umlagernd zur Ammonoazoverbindung gewirkt haben kann,¹⁾ haften auch dieser Methode kleine Fehler an, die Mehner²⁾ folgendermaßen vermeidet.

Sein Apparat, der es gestattet, die Substanz eist dann mit der Säure in Berührung zu bringen, wenn die Entwicklung beginnen soll, besitzt die aus Fig. 226 ersichtliche Einrichtung.

Ein nicht zu dünnwandiges Reagenzglas von ca. 10–12 cm Länge und 3 cm Durchmesser ist mit einem dreifach durchbohrten,

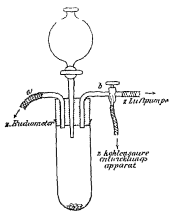


Fig. 226

gut schließenden Gummistopfen verschlossen. Durch denselben führen zwei Glasröhren, die eine a, welche dicht unter dem Gummistopfen abgeschnitten ist, leitet zum Eudiometer, die andere b besitzt am Ende einen Dreiweghahn, dessen einer Weg zum Kippschen Kohlensäureentwicklungsapparat, dessen anderer zu einer Wasserstrahl-Luftpumpe führt. Das Rohr b ist ebenfalls dicht unter dem Gummistopfen abgeschnitten. Durch die dritte Bohrung ragt das zu einer feinen Spitze ausgerogene Ansatzrohr eines mit einem gut schließenden Hahne versehenen Tropftrichters in das Innere des Gefäßes hinein. Vor

Beginn der Analyse bringt man die Substanz auf den Boden des Entwicklungsgefäßes. füllt das Ansatzrohr des Tropftrichters bis wenig über den Hahn mit ausgekochtem Wasser (um sicher zu sein, daß am Hahne luftdichter Schluß vorhanden ist), setzt unmittelbar an dem Ende von a auf den zum Eudiometer führenden Gummischlauch einen Quetschhahn und pumpt durch b die Luft aus, so gut als es eine Wasserstrahl-Luftpumpe in kurzer Zeit zu leisten vermag. Dann stellt man den Doppelhahn um und läßt Kohlendioxyd in den Apparat

¹⁾ Elliswell und Allen, B. 19, 2034 (1886)

²⁾ J. I. (2), 63–305 (1901)

treten, hierauf pumpt man wieder luftleer und laßt abermals Kohlendioxyd eintreten. Nach nochmaligem Wiederholen dieser Operationen ist nur noch in dem zum Eudiometer führenden Schlauche Luft vorhanden. Diese treibt man nach dem Öffnen des Quetschhahns durch einen raschen Kohlendioxydstrom aus und überzeugt sich schließlich, daß das entweichende Gas von Alkalilauge vollständig absorbiert wird. Nunmehr schließt man den Hahn an b, beschickt den Tropftrichter mit starker Salzsäure und laßt von dieser so viel in den Apparat eintreten, daß sie denselben zu ungefähr $\frac{1}{2}$ seines Volumens erfüllt. Man erhitzt nun rasch zum Sieden, die Stickstoffentwicklung ist bald beendet. Um das Gas aus dem Entwicklungsgefäße in das Eudiometer überzutreiben, laßt man am besten ausgekochtes Wasser aus dem Tropftrichter zulaufen, bis der Apparat fast vollständig damit erfüllt ist. Den Gasrest treibt man noch durch einen Strom von Kohlendioxyd über, was in wenigen Augenblicken geschehen ist. Nach dem Auswaschen mit Wasser ist der Apparat sofort zu neuem Gebrauche fertig.

Bei sorgfältigem Arbeiten läßt die Methode die Genauigkeit einer Dumaschen Stickstoffbestimmung leicht erreichen, wenn nicht übertreffen. Die Zeitdauer einer Bestimmung ist eine äußerst geringe.

Über ähnliche Bestimmungen siehe noch Curtius, Darapsky und Muller, B 39, 3427 (1906) — Dimroth, B 39, 3911 (1906).

Troger und Ewers¹⁾ kochen die arylthiosulfosauren und arylsulfinsauren Diazosalze mit Nitrobenzol und messen den entwickelten Stickstoff.

Für noch bestandigere Diazokörper empfiehlt O. Schmidt²⁾ folgendes Verfahren.

Ein kleines Kolbchen wird mit einem Gemisch aus der abgewogenen Menge der Substanz und groben Glasperlen beschickt, das Kolbchen wird mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen, der ein bis auf den Boden reichendes Gasableitungsrohr und ein mit dem unteren Teile des Stopfens abschneidendes Ableitungsrohr trägt, aus dem Kolbchen wird nun zunächst die Luft durch Kohlendioxyd verdrängt, wobei man zweckmäßig wie bei der Stickstoffbestimmung (siehe S. 189) evakuiert, ist alle Luft durch Kohlendioxyd verdrängt, so verbindet man das Gasableitungsrohr mit einem mit Kalilauge beschickten Schiffschen Azotometer und senkt dann das Kolbchen in ein Ölbad, das man langsam auf 150—160° erwärmt, die Substanz zersetzt sich ganz langsam und regelmäßig ohne zu verpuffen, unter Stickstoffentwicklung, nach ca. 10 Minuten ist die Zersetzung beendet, und man treibt den Rest des im Kolbchen befindlichen Stickstoffs durch einen kräftigen Kohlendioxydstrom in das Azotometer. Der so erhaltene Stickstoff ist jedoch noch nicht rein, er muß von den ihn verunreinigenden

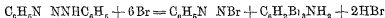
¹⁾ J. pr. (2), 62, 372 (1900).

²⁾ B 39, 614 (1906).

Gasen durch eine Verbrennung nach der Methode von Dumas befreit werden. Zu diesem Zwecke schaltet man zwischen den Kohlensäureentwicklungsapparat und das Verbrennungsrohr ein T-Stück ein und verbindet das obere Ende des den unreinen Stickstoff enthaltenen Schiffschen Azotometers mit einem Schenkel des T-Stücks, entfernt durch Evakuieren alle Luft aus dem System, läßt Kohlendioxyd nachstromen und wiederholt diese Operation mehrfach. Dann wird das Verbindungsrohr erhitzt, der unreine Stickstoff langsam, mit Kohlendioxyd gemischt, durchgeleitet und nunmehr endgültig gemessen.

Titration der Diazoaminokörper nach Vaubel ¹⁾

Wie schon Kekulé gefunden hat, wird Diazoaminobenzol durch Brom nach der Gleichung



in Diazobenzolbromid und Tribromanilin zerlegt.

Diese Reaktion läßt sich nun zur titrimetrischen Bestimmung der Diazoaminoverbindungen überhaupt verwenden.

Man löst die zu untersuchende Substanz in Eisessig, versetzt mit Salzsäure und Bromkaliumlösung und titriert mit Bromatlösung bis zur eintretenden bleibenden Reaktion auf Jodkaliumstärkepapier.

Es wird gerade so viel Brom verbraucht, als zur Bildung z. B. von Tribromanilin erforderlich ist, neben Bildung der äquivalenten Menge der Diazo Verbindung.

Der Endpunkt ist sehr gut erkennbar.

Zweiter Abschnitt

Azogruppe.

1. Qualitative Reaktionen der Azogruppe ²⁾

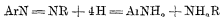
Die aromatischen Azokörper unterscheiden sich von den Diazokörpern durch ihre weit größere Stabilität, sie werden beim Kochen mit Säuren und Alkalien nicht verändert, die Azokohlenwasserstoffe lassen sich sogar bei hoher Temperatur unzersetzt destillieren.

Reduktionsmittel greifen dagegen sehr leicht an, die primären Reduktionsprodukte sind die Hydrazokörper, die sich leicht weiter unter Umlagerung verändern (siehe unter „quantitative Bestimmung“ S. 875).

¹⁾ Z. ang. 15, 1210 (1902).

²⁾ Über aliphatische Azokörper siehe Thiele, Ann. 270, 40, 43 (1892), 271, 132 (1893) — Wieland, B. 38, 1454 (1905), Ann. 353, 60 (1907).

Bei energischer Reduktion¹⁾ findet je nach Art des Azokörpers mehr oder weniger glatt eine vollkommene Spaltung desselben in Amine statt



Diese Reaktion kann nach Witt zur Ermittlung der Konstitution des Farbstoffes verwertet werden. Die speziellen Reaktionsbedingungen müssen zwar für jeden Fall ausgearbeitet werden, im allgemeinen können aber die Angaben von Witt als Paradigma gelten²⁾.

Die Reduktion wird in salzsaurer Lösung mit Zinnsalz oder mit Zinn oder Salzsäure³⁾ vorgenommen. Die Reduktion mit Zinkstaub und Ammoniak oder Lauge empfiehlt sich nicht, führt vielmehr nach Witt „regelmäßig zu hoffnungsloser Schmierbildung“⁴⁾.

Bei der Untersuchung eines Farbstoffes unbekannter Konstitution hat also zuerst die Bestimmung des in Form von Diazoverbindung angewandten Amins nach bekannten Methoden zu geschehen, dann folgt die Bestimmung der angewandten Naphthylamin- oder Naphtholsulfosäure, wenn nötig unter Rücksichtnahme auf die Natur des bereits gefundenen Monamins, in einem besonderen Versuche. Als passende Menge benutzt man 1 g des vorher durch Krystallisation oder anderweitig gereinigten, von Dextrin, Glaubersalz oder der gleichen befreiten Farbstoffes.

Als zweckmäßigstes Reduktionsmittel benutzt man Zinnsalz in salzsaurer Lösung. Wenn dasselbe nur in mäßigem Überschuß verwendet wird, so daß nach beendeter Reaktion wesentlich nur Zinnchlorid in mäßig saurer Lösung vorliegt, so wird eine Ausscheidung schwer löslicher Zindoppelsalze wohl nur selten eintreten und eine Befreiung der erhaltenen Produkte von Zinn keine Schwierigkeiten bereiten. Als passende Zinnsalzmenge benutzt man 2 g des krystallisierten Salzes. Dieselbe ist bei den kleinstmolekularen dieser Farbstoffe gerade noch ausreichend, während für Farbstoffe mit höherem Molekül schon ein kleiner Überschuß vorliegt. Auch die Salzsäure ist auf das nötige Maß zu beschränken. Am besten benutzt man eine fertig bereitete Auflösung von 40 g Zinnsalz in 100 ccm chemisch reiner Salzsäure (sp. Gew. 1.19), welche Zinn und Salzsäure in erfahrungsgemäß bestem Verhältnis enthält. 6 ccm dieser Lösung entsprechen 2 g Zinnsalz.

Die Reduktion wird am besten so vorgenommen, daß man die abgewogene Menge von 1 g des Farbstoffes in der gerade ausreichenden

¹⁾ Oxyazokörper können schon durch Phenylhydrazin zu Aminophenolen reduziert werden. Oddo und Puxeddu, B 38, 2752 (1905).

²⁾ B 21, 3471 (1888). — Weitere Beispiele B 36, 4098, 4117 (1903).

³⁾ Grandmougin und Michel, B 26, 981 (1892).

⁴⁾ Vgl. dagegen das D. R. P. 82426, (1895) und Stulcken, Diss., Kiel 1906, S. 41, welcher gerade mit Zinkstaub und Schwefelsäure die besten Resultate erzielt.

den Menge siedenden Wassers lost. Die meisten der in Betracht kommenden Farbstoffe lösen sich in 10 Teilen siedenden Wassers, man wird daher fast immer mit 10 ccm desselben ausreichen. Einige wenige Farbstoffe erfordern mehr Wasser, keiner mehr als 20 Teile.

Sobald der Farbstoff klar gelöst ist, entfernt man das Kolbchen vom Feuer und fügt nun auf einmal die vorher abgemessene Menge von 6 ccm der Reduktionsflüssigkeit hinzu. Fast immer erfolgt dann die Reduktion innerhalb weniger Augenblicke, oft unter stürmischem Aufschäumen der Flüssigkeit.

Je nach der Natur der vorliegenden Substanz erfolgt dann die Ausscheidung der gesuchten Ammonaphthol- oder Naphthylendiaminsulfosaure schon in der Wärme oder beim Erkalten oder auch gar nicht. Im letzteren Falle wird man durch Versetzen kleiner Proben der Reduktionsflüssigkeit mit Fällungsmitteln untersuchen müssen, welches derselben dem vorliegenden Falle entspricht. Unter allen Umständen führt schon das Verhalten des Farbstoffs bei der in angegebener Weise ausgeführten Reduktion zur Sonderung in Gruppen, innerhalb derer die einzelnen gebildeten Reduktionsprodukte durch wenige nach ihrer Remabscheidung anzustellende Proben unterschieden werden können.

(Grandmougin und Michel¹⁾) ziehen es vor, bei jeder Reduktion die nötige Menge Zinn in Salzsäure aufzulösen, anstatt Zinnsalz anzunehmen.

Als Beispiel einer Spaltung nach dieser Methode sei die Darstellung des 2:1-Ammonaphthols angeführt.

Man lost 100 g Orange II in 1 Liter siedenden Wassers auf und fügt unter Umschwenken zur warmen Lösung eine ebenfalls heiße Lösung von 130 g Zinn in $\frac{1}{2}$ Liter technischer Salzsäure (Es ist gut, zum Auflösen des Zinns diese Salzsäuremenge nicht auf einmal zu nehmen, sondern zuerst nur $\frac{1}{4}$ Liter. Wenn sich die Auflösung des Zinns verlangsamt, wird wieder $\frac{1}{4}$ Liter zugegeben usw. bis zur vollständigen Auflösung. Zum Schlusse sind einige Tropfen Platinchloridlösung vorteilhaft.)

Die Reaktion ist sehr heftig, ein intermediär gebildeter roter Niederschlag lost sich wieder auf, und nach Zugabe des ganzen Zinnchlorurs ist die Flüssigkeit meistens entfärbt, wenn nicht, so genügt kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade. Sollten in der entfärbten Lösung Unreinigkeiten sein, so kann man von denselben abfiltrieren, muß aber rasch arbeiten, um ein Auskrystallisieren auf dem Filter zu verhindern.

Beim Abkühlen erstarrt die Lösung vollständig zu einem Brei von glänzenden Krystallen des salzsauren Aminonaphthols. Dieselben sind fast rein, speziell zinn- und sulfonsäurefrei. Man filtriert sie ab und wäscht mit etwas verdünnter Salzsäure nach. So erhalten

¹⁾ B 25, 981 (1902)

bildet das salzsaure Aminonaphthol glänzende reine Krystalle, welche sich aber bald violett färbt.

Das Umkrystallisieren erfolgt wie bei allen anderen Aminonaphtholen durch Auflösen in wenig siedendem Wasser (unter Zusatz von etwas schwefliger Säure) und Wiederausfällen mit konzentrierter Salzsäure.

Wenn die Zinnchloridmethode auch in vielen Fällen gute Resultate gibt, so hat sie doch den Uebelstand, daß das Zinn mitunter störend sein kann und dessen Eliminierung etwas umständlich ist — Grandmougin empfiehlt daher neuerdings¹⁾ das feste Natriumhydrosulfit der B S F.

Der zu spaltende Azofarbstoff wird in wässriger oder alkoholischer Lösung bei Siedhitze mit der zur Entfärbung notwendigen Menge einer konzentrierten Natriumhydrosulfitlösung versetzt, worauf man die gebildeten Reaktionsprodukte in entsprechender Weise isoliert.

Beispiel: Reduktion des Benzolazonaphthols.

Die Substanz wird in Alkohol gelöst und zur kochenden Lösung eine gesättigte wässrige Lösung von Hydrosulfit bis zur Entfärbung zugegeben. Man bläst nach vollendeter Reduktion Wasserdampf ein. Anilin und Alkohol gehen über, und aus dem Rückstand krystallisiert das gebildete Aminophenol in vorzüglicher Ausbeute aus.

Nitrierte Azokörper werden im allgemeinen zu den entsprechenden Diaminen reduziert, aus den Orthonitroazokörpern werden aber unter partieller Reduktion und Ringschließung Azindoxycide gebildet, oder durch weiter gehende Reduktion Triazolverbindungen.²⁾

Weitbestimmung des Hydrosulfits³⁾

Notig sind folgende Lösungen. Eine Feinsalzlösung von genau bekanntem Gehalt, eine Natriumhydrosulfitlösung, die gegen erstere eingestellt wird, eine etwa 10proz. Rhodankaliumlösung und eine Indigolösung. Letztere muß so verdünnt werden, daß 1 ccm davon ungefähr 0,1 ccm der Natriumhydrosulfitlösung äquivalent ist, ein oder zwei Tropfen, die der Fernlösung zugesetzt werden, verursachen dann nur einen minimalen Mehrverbrauch an Natriumhydrosulfit, der vollständig vernachlässigt werden kann (Natürlich kann man auch stärkere Indigolösungen benutzen, wenn man stets das der angewandten Indigomenge entsprechende Natriumhydrosulfit in Abzug bringt.) Das krystallisierte Natriumhydrosulfit der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik ist nicht vollständig rein. Es kann aber ohne weiteres zu Titrationen benutzt werden, da es doch erst gegen eine Eisenoxydlösung eingestellt werden muß. Eine Lösung bereitet man sich, indem man einige Gramm auf der Handwaage abwägt,

¹⁾ B 39, 2494, 3929 (1906)

²⁾ Grandmougin und Guisan, B 40, 4305 (1907)

³⁾ Bollenbach, Ch. Ztg. 32, 146 (1908)

in eine etwa 500 ccm fassende Stopselflasche bringt, mit einigen Kubikzentimetern konzentrierter Sodaaesung ubergiebt und dann mit Wasser auffüllt und ordentlich umschüttelt. Nach kurzer Zeit haben sich einige Verunreinigungen zu Boden gesetzt, und die

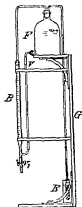


Fig. 227

Losung kann dann abgegossen werden. Sie muß unter Luftabschluß aufbewahrt werden. Man gibt sie daher zweckmäßig in eine sog. Klarflasche F, aus der die Flüssigkeit nach Öffnung des Bunsenverschlusses oder Quetschhahnes V in die Burette B fließen kann (Fig. 227). Das obere Ende der Burette ist wieder luftdicht mit der oberen Öffnung der Klarflasche verbunden, aus der eine zweite Rohre zu einem Kohlensäure- oder Wasserstoffapparat E oder zur Leuchtgasleitung führt. Um das Gas vollständig von Sauerstoff zu befreien, läßt man es zweckmäßig eine Waschflasche mit einer konzentrierten Natriumhydrosulfitlösung passieren, welche den Sauerstoff quantitativ wegnimmt.

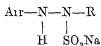
Zur Einstellung der Natriumhydrosulfitlösungen wendet man Mohrsches Salz $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ oder Eisenammoniakalaun $\text{Fe}(\text{SO}_4)(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ von Kahlbaum an. Das Mohrsche Salz wird in schwefelsamer Lösung durch Kaliumpermanganat oxydiert und die schwach violette Färbung durch Kochen mit einem Tropfen Alkohol (meistens genügt auch einfaches Aufkochen ohne Alkohol) oder Oxalsäure wieder zerstört. Die Eisenaalaunlösung wird natürlich direkt benutzt. Im Liter sollen die Eisenlösungen 1–10 g Fe_2O_3 enthalten. Von einer derartigen Lösung werden 20 ccm in ein Becherglas gebracht, mit einigen Kubikzentimetern Schwefelsäure angesäuert und einige Tropfen Rhodankalaunlösung zugegeben. Aus der Burette läßt man stets diejenige geringe Menge Natriumhydrosulfit, welche mit der äußeren Luft in Berührung gestanden hatte, in ein anderes Glaschen oder Schälchen ausfließen, taucht die Spitze der Burette 1 mm tief in die Eisenlösung ein und gibt nach dem Ablesen des Meniscus unter Umrühren so lange Natriumhydrosulfitlösung zu, bis die rote Farbe fast verschwunden ist. Dann fügt man einen oder zwei Tropfen Indigolösung hinzu und titriert vorsichtig weiter bis zum Verschwinden der blauen Farbe. (Die Indigolösung darf nicht schon zu Anfang zugesetzt werden, da sie von größeren Eisenmengen durch Oxydation entfärbt wird.) Zwei Versuche mit denselben Eisenmengen müssen das gleiche Resultat geben. Wie bei allen Reduktionsmethoden muß man natürlich auch hier zum etwaigen Verdünnen der Lösungen destilliertes Wasser nehmen, welches durch Auskochen von Sauerstoff befreit und dann wieder rasch abgekühlt worden ist. Die Flüssigkeitsmengen beim Einstellen der Lösung und beim Titrieren unbekannter Lösungen wählt man zweckmäßig immer gleich groß. Hat man also 100 ccm zu titrieren, so füllt man die Feinlösung, die

zum Einstellen dient, ebenfalls auf dieses Volumen auf, welches man am besten auch nicht sehr uberschuetet. Die Natriumhydrosulfitlosung ist, unter Luftabschluß aufbewahrt, ziemlich lang haltbar. Eingestellt muß sie aber immer erst kurz vor dem Gebrauche werden. Vor dem Einstellen schüttelt man sie etwas um.

Weiteres über die Reduktion und Spaltung von Azokörpern siehe S 891, 897 — Spaltung der Azokörper mittels Salpetersäure, Chromsäure oder Übermangansäure. Schmidt, B 38, 3201, 4022 (1905).

Über Unterscheidung von Azo- und Hydrazoverbindungen durch Brom. Armstrong, Proc 15, 243 (1899).

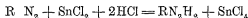
Azokörper verbinden sich¹⁾ mit Natriumsulfit zu Additionsprodukten der Formel



Farbreaktionen von Azo-, Disazo- und Triazokörpern. Grandmougin (mit Freimann und Guisan), B 40, 2662, 3451 (1907).

2. Quantitative Bestimmung der Azogruppe

A Dieselbe kann nach dem Limprichtschen Verfahren²⁾ vorgenommen werden. Man erhitzt die Substanz entweder mit der sauren Zinnchloridlösung oder nachdem man die letztere mit der Seignettesalz-Sodalösung bis zum Verschwinden des anfangs entstandenen Niederschlages versetzt hatte, mehrere Stunden auf 100°. Es werden zwei Atome Wasserstoff aufgenommen nach der Gleichung



B Methode von Knecht und Eva Hibbert³⁾

Bei der Einwirkung von Titantrichlorid werden Azokörper in saurer Lösung leicht unter Entfärbung reduziert, wobei auf eine Azogruppe vier Moleküle des Trichlorids in Reaktion treten.

Die Methode setzt voraus, daß der zu untersuchende Azokörper in Wasser oder Alkohol löslich ist (wie dies bei den meisten Azofarben der Fall ist) oder sich durch Sulfomieren ohne Zersetzung in eine wasserlösliche Verbindung verwandeln läßt. Im Falle der Azokörper mit Salzsäure keinen Niederschlag gibt, ist der Gang der Analyse ein sehr einfacher, indem der Farbstoff als sein eigener Indikator wirkt. Es empfiehlt sich ein Zusatz 25 cem 20proz. Seignettesalzlösung zu der zu titrierenden Probe⁴⁾.

¹⁾ Spiegel, B 18, 1481 (1885).

²⁾ Siehe Bestimmung der Nitrogruppe S 918 — Siehe auch Schultz, B 15, 1539 (1882), 17, 464 (1884).

³⁾ B 36, 166, 1549 (1901) — Siehel, Diss., Berlin 1904, S 42 — Siehe auch S 922.

⁴⁾ B 38, 3319 (1905).

Man titriert die kochend heiße, stark salzsäurehaltige Lösung unter Einleiten von Kohlendioxyd mit der eingestellten Titanlösung, bis die Farbe verschwindet. Bei vielen Azokörpern, besonders aber solchen, die sich vom Benzidin und ähnlich konstituierten Basen ableiten, wird die Reduktion infolge der Unlöslichkeit des Farbstoffes in Säuren bedeutend verlangsamt, und der Endpunkt ist nicht leicht zu erkennen. In solchen Fällen empfiehlt es sich, unter Einleiten von Kohlendioxyd einen Überschuß der Titanlösung in die kochende Lösung des Azokörpers einfließen zu lassen und nach dem Abkühlen mit titrierter Eisensalaunlösung zurückzutitrieren¹⁾.

Zur Titrierstellung der Titantrichloridlösung benutzt man eine Eisenoxydsalzlösung von bekanntem Gehalte. Ein abgemessenes Volumen dieser Lösung wird ohne besondere Vorsichtsmaßregeln mit der Titanlösung titriert unter Verwendung einer Lösung von Rhodankalom als Indikator, die dem Kolbeninhalte in reichlicher Menge zugegeben wird. Als Urtiter verwendet man Mohrsches Salz, wovon 14 g in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst werden. Diese Lösung wird auf 1 Liter eingestellt. Zu 50 ccm dieser Lösung (= 0,1 g Fe) wird ca $\frac{1}{100}$ -Permanganat bis zur schwachen Rosafärbung zugegeben, dann Rhodankalom zugefügt und bis zur Entfärbung mit Titanchlorid titriert. Die Eisenlösung ist fast unbegrenzt haltbar.

Die Titanlösung²⁾ selbst wird durch Auflösen von reinem, granuliertem Zinn in wässriger, stark salzsäurehaltiger Titantrichloridlösung erhalten. Sobald die Tiefe der Violettfärbung nicht mehr zunimmt, und die Flüssigkeit vom Zinn abgossen, mit Wasser verdünnt und das gelöste Zinn mittels Schwefelwasserstoffs entfernt. Falls es sich nicht um ein reines Produkt handelt, kann man die wässrige Lösung des Trichlorids mittels Zinkstaub reduzieren und die entstandene Lösung direkt verwenden. Zur Darstellung des Reagens verwendet man frisch ausgekochtes destilliertes Wasser.

Die Titerflüssigkeit wird in einer 1—2 Liter fassenden mit unten angebrachtem Tubus versehenen Flasche F aufbewahrt. Der Tubus V ist mit einer Füllburette B in Verbindung, und das Ganze steht, auf bekannte Art, unter konstantem Wasserstoffdruck (Fig. 227).

Die Titanlösung soll ungefähr 1proz sein.

¹⁾ Siehe S. 922.

²⁾ Zuka 20proz Titantrichloridlösungen sind jetzt auch im Handel zu haben.

Dritter Abschnitt

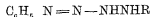
Reaktionen der Hydrazingruppe.¹⁾

1 Hydrazineverbindungen der Fettreihe

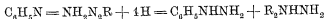
a) Primäre Basen $RNH-NH_2$

Im allgemeinen zeigen die primären aliphatischen Hydrazine große Ähnlichkeit mit den entsprechenden aromatischen Verbindungen (siehe dieselben S 880). Verschiedenheiten treten nur dort zutage, wo die stärkere Basizität der ersteren und die größere Unbeständigkeit ihrer Stickstoffgruppe gegen oxydierende Agenzien zur Geltung kommt. Besonders ist in dieser Beziehung das Verhalten der primären Basen gegen Diazobenzol und salpetrige Säure hervorzuheben.

Verhalten gegen Diazobenzol. Trägt man ein Salz des Diazobenzols in eine kalte wässrige Lösung der Base ein, so findet momentan ohne jede Gasentwicklung Abscheidung eines ätherlos hohen, schwach gelben Öles statt, das im wesentlichen aus dem Diazobenzolazid



besteht. Dieses sehr zersetzliche Produkt zeigt alle Reaktionen des Diazobenzols und des Alkylhydrazins und wird beim Behandeln mit Zinkstaub und Eisessig in alkoholischer Lösung analog den Diazaminokörpern quantitativ nach der Gleichung



gespalten.

Verhalten gegen salpetrige Säure. Während salpetrige Säure mit Phenylhydrazin glatt Diazobenzolamid liefert, ist der Vorgang in der Fettreihe sehr kompliziert, das Hydrazin wird unter starker Gasentwicklung vollständig zersetzt.

Die Carbylaminreaktion zeigen die primären Hydrazine in intensiver Weise.

Neutrale Kupferchloridlösung wird sofort entfärbt, die schwach gelbe Lösung scheidet jedoch erst beim Erwärmen Kupferoxydul ab.

Von Saurechloriden werden die Basen leicht in amidartige Derivate verwandelt, von denen die Paranitrobenzoylderivate besonders schon kristallisieren.

Jodalkyl reagiert in der für primäre Amine normalen Weise

¹⁾ E. Fischer, B. 8, 589 (1875), 9, 111 (1876), 11, 2206 (1878) — Ann. 190, 67 (1877), 199, 281 (1879) — Renouf, B. 13, 2171 (1880) — v. Bruning, Ann. 253, 9 (1880) — Curtius, J. pr. (2), 89, 17 (1889) — Harries, B. 27, 696, 2276 (1894).

In Ather sind diese Basen unlöslich, sie liefern schwer lösliche Chlorhydrate. Auch die Oxyalylverbindungen und die Pikrylverbindungen sind charakteristisch.

Aldehyde reagieren glatt unter Wasserabspaltung

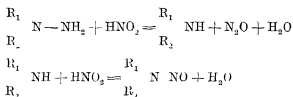
b) Asymmetrische (primär-tertiäre) Basen RR_1N-NH_2

Dieselben zeigen im allgemeinen keine wesentliche Verschiedenheit von den aromatischen Basen.

Mit Sauerchloriden, Aldehyden, Senfölen und Schwefelkohlenstoff tritt schon in der Kälte lebhaft Wechselwirkung ein.

Als typische Reaktionen sind das Verhalten gegen salpetrige Säure, Jodäthyl und oxydierende Agenzien hervorzuheben.

Durch salpetrige Säure werden die Basen glatt unter Entwicklung von Stickoxydul in die entsprechenden Nitrosamine verwandelt, dabei entsteht intermediär die sekundäre Aminbase, die erst in einer zweiten Phase der Reaktion in Nitrosamin verwandelt wird.

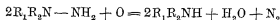


Thionylchlorid wirkt in glatter Reaktion auf die primäre Amingruppe¹⁾

Jodäthyl vereinigt sich mit dem Hydrazin zu einer quaternären Ammoniumverbindung



Fehlingsche Lösung wird erst in der Wärme oder selbst dann nur schwer reduziert nach der Gleichung



Starker wirkende Oxydationsmittel (Quecksilberoxyd) wandeln die Basen in Tetrazone um, die in Form der (explosiven) Platindoppelsalze analysiert werden können.

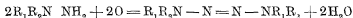
Verlässlicher ist die quantitative Bestimmung des Dialkylhydrazins durch Oxydation²⁾

¹⁾ Michaelis und Störbeck, B 26, 310 (1893)

²⁾ E. Fischer, Ann 199, 322 (1879) — Renouf, B 13, 2173 (1880) — Franchimont und van Erp, Rec 14, 321 (1895)

Das Hydrazin wird in verdünnter wässriger oder ätherischer Lösung durch allmählichen Zusatz von gelbem Quecksilberoxyd zersetzt. Dabei darf keine Gasentwicklung stattfinden.

Nach Beendigung der Oxydation werden die Quecksilberverbindungen filtriert, zur Entfernung des Tetrazons sorgfältig mit Alkohol und Wasser gewaschen, dann in kalter verdünnter Salpetersäure gelöst und das durch Salzsäure abgeschiedene Kalomel bei 130° getrocknet und gewogen. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung



c) Symmetrische (bisekundäre) Basen $RNH - NHR$ ¹⁾

Dieselben zeigen in ihrem Verhalten große Ähnlichkeit mit den primären Basen.

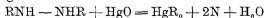
Fehlingsche Lösung und Silbernitrat werden sehr leicht reduziert.

Die Chlorhydrate sind schwer löslich.

Die Basen zeigen die Carbylaminreaktion.

Von den asymmetrischen Basen unterscheiden sie sich hauptsächlich im Verhalten gegen Quecksilberoxyd.

Trägt man in eine eiskühlte wässrige Lösung der Base vorsichtig rotes Quecksilberoxyd (gelbes wirkt zu stürmisch) ein, so wird dasselbe schnell reduziert, es entwickeln sich Blasen, und nach der Gleichung

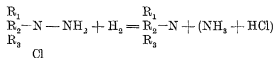


und giftiges Quecksilberalkyl gebildet, das sich durch seinen intensiven Geruch bemerkbar macht.

Salpetrige Säure bildet in ziemlich glatter Reaktion Alkyl-nitrit.

d) Quaternäre Basen

Dieselben werden in Form ihrer Salze bei der Reduktion mit Zinkstaub und Schwefel oder Essigsäure nach der Gleichung



in Trialkylamin und Ammoniak gespalten.

Die durch Silberoxyd aus den Salzen abscheidbare freie Base zerfällt dagegen bei höherer Temperatur in Wasser, Alkylen und sekundäres Hydrazin.

Die quaternären Basen reduzieren Fehlingsche Lösung nicht.

¹⁾ Harries, B 27, 2279 (1894) — Harries und Klamt, B 28, 504 (1895) — Franke, M 19, 530 (1898) — Harries und Hags, B 31, 63 (1898)

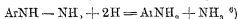
2 Aromatische Hydrazinverbindungen

a) Primäre Hydrazine

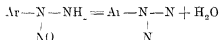
1 Durch Oxydationsmittel wie Kupfersulfat¹⁾, Eisenchlorid²⁾ Wasserstoffsuperoxyd³⁾ oder — noch besser — Chromsaure⁴⁾ werden die Hydrazine zu den zugehörigen Kohlenwasserstoffen oxydiert (siehe auch quantitative Bestimmung)

Schüttelt man die auf das Hydrazin zu prüfende Lösung mit Quecksilberoxyd, so entsteht Diazoniumsalz, das im Filtrate gelöst bleibt und beim Eintagen in eine wässrig-alkalische R Salzlösung mit blutroter Farbe kuppelt⁵⁾

2 Kraftig wirkende Reduktionsmittel (andauerndes Kochen mit Zinkstaub und Salzsäure) führen zu einer Spaltung



3 Mit salpetriger Säure entstehen labile Nitrosoderivate, die leicht durch Erwärmen mit Alkali in Diazonide übergehen⁷⁾



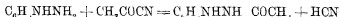
4 Einwirkung von Diazobenzol⁸⁾ Dieselbe führt in mineral-saurer Lösung ebenfalls zu Diazonidbildung

Fügt man verdünnte Natriumnitritlösung zur Lösung eines Phenylhydrazinsalzes, so tritt, namentlich beim Erwärmen, der Geruch nach Benzamid auf⁹⁾

5 Einwirkung von Aldehyden und Ketonen (Hydrazonbildung) siehe S 621 ff

Nicht auf alle die Gruppe C—CO—C enthaltende Körper wirken die Hydrazine in gleicher Weise ein

So reagieren die Saurecyanide R—CO—CN auf Phenylhydrazin nicht wie Ketone, sondern wie Saurechloride¹⁰⁾



Auf Körper mit der Atomgruppenbezeichnung CO—CHOH (Ketonalkohole, Zuckerarten) wirkt Phenylhydrazin unter Oxydation,¹⁰⁾ wobei

¹⁾ Baeyer und Haller, B 18, 90, 92 (1885)

²⁾ Zinke B 18, 786 (1885)

³⁾ Wurster, B 20 2634 (1887)

⁴⁾ Chattaway, Soc 93, 879 (1908)

⁵⁾ Suchanek, Diss, Zürich 1907, S 25

⁶⁾ E Fischer, Ann 190, 156 (1877)

⁷⁾ E Fischer, Ann 190, 89, 93, 158 181 (1877)

⁸⁾ Griess, B 9, 1657 (1870) — E Fischer, Ann 190, 94 (1877) — Wohl, B 26, 1567 (1893)

⁹⁾ Pechmann und Welhsarg, B 21, 2099 (1888)

¹⁰⁾ E Fischer, B 17, 579 (1884) — E Fischer und Tafel, B 20, 3386 (1887)

Orthodiketone entstehen, die mit 2 Molekulan der Base reagieren (Osazonbildung S 694)

Auf Lactone wirken nur die freien Hydrazine, unter Bildung von Additionsprodukten, bei Gegenwart von Säuren tritt diese Addition höchstens spurenweise ein. Salzsäures Phenylhydrazin reagiert im allgemeinen nur mit Aldehyden, nicht mit Monoketonen, mit α -Diketonen erhält man aber Mono- und Dihydrazone (Petrenko-Kritschenko und Eltschaninoff¹⁾)

Messung der Geschwindigkeit der Hydrazonbildung¹⁾²⁾

Man löst die zu untersuchenden Carbonylverbindungen in 50 bis 80proz Alkohol auf, dann wird eine ganz ebensolche Lösung von Phenylhydrazin hergestellt, welches durch Kristallisation aus dem doppelten Volum Äther bei ca. -10° gereinigt wurde. Das Gewicht der Substanz wird so gewählt, daß nach Mischung mit der berechneten Menge Phenylhydrazin eine ca. $\frac{1}{10}$ -Lösung erhalten wird. Nach einstündigem Stehen bei einer zwischen 15 — 17° schwankenden Zimmertemperatur wird das Quantum des unverändert gebliebenen Phenylhydrazins nach E. v. Meyer³⁾ oder Strache⁴⁾ bestimmt. Unter den Bedingungen der Titration wirkt nach Petrenko-Kritschenko und Eltschaninoff das Jod auf das gebildete Hydrazon nicht ein.

Da der Alkohol selbst nach sorgfältiger Reinigung gewisse Mengen Aldehyd enthält, ist stets eine blinde Probe auszuführen.

6 Saurechloride, Anhydride und Ester organischer Säuren reagieren mit den primären Hydrazinen wie mit primären Aminen unter Bildung von saureamidartigen Verbindungen, als Nebenprodukte (namentlich bei der Reaktion mit Saurechloriden) entstehen Derivate, in denen beide Wasserstoffatome der Amidgruppe acyliert sind.

Auch die Amidgruppe der Säureamide kann durch den Hydrazinrest verdrängt werden (Pellizzari⁵⁾, Just⁶⁾).

Über Umwandlung von Oximen in Hydrazone siehe S 913.

Die Säurephenylhydrazide gehen beim Kochen mit Kupfersulfat und Ammoniak in Diarylhydrazide über. Beim Erhitzen mit Atzkalk auf 200° geben sie Indolinone.

Quantitative Bestimmung der Säurehydrazide S 887

Bulowsche Reaktion⁷⁾

Die Lösung der α -Säurehydrazide in konzentrierter Schwefelsäure wird durch Zusatz einer Spur eines Oxydationsmittels (Eisenchlorid,

¹⁾ B 34, 1699 (1901)

²⁾ Petrenko-Kritschenko und Lordkipanidze, B 34, 1702 (1901)

³⁾ Siehe S 685 und 885

⁴⁾ Siehe S 679

⁵⁾ Gazz 16, 200 (1886)

⁶⁾ B 10, 1202 (1888)

⁷⁾ Ann 236, 195 (1886) — E. Fischer und Passmore, B 22, 2730 (1899) — Schiff, Ann 308, 200 (1898) — Wedel, Diss., Fiebner 1900, S 73

Meyer, Analyse 2 Aufl

Chromsaure, Salpetersäure, Amylnitrit, Bleisuperoxyd) stark rot bis blaviolett gefärbt. Beim Verdünnen verschwindet die Farbe. Manchmal tritt sie erst beim Erwärmen auf¹⁾. Diese Reaktion wird vielfach benutzt, um Hydrazide von Hydrazonen zu unterscheiden.

Die Reaktion ist aber nicht durchaus verlässlich. So gibt es eine Anzahl von echten Hydrazonen, welche ebenfalls die Reaktion zeigen (Phenylacetonphenylhydrazon²⁾, α und β -Benzaldehydphenylhydrazon³⁾), Mesoxalsäurephenylhydrazon, sog. Benzolazoacetone⁴⁾, ja nach Neufville und Pechmann ist sie den Phenylhydrazonen⁵⁾, Osazonen und den entsprechenden Derivaten des Methylphenylhydrazins allgemein eigentümlich⁶⁾. Nach v. Pechmann und Runge⁷⁾ ist die Bulowsche Reaktion „ein äußerst bequemes und sicheres Hilfsmittel zur Unterscheidung von Hydraziden und Hydrazonen der Phenyl- und der Paratolylreihe, weil erstere dabei rot, violett oder blau, letztere dagegen gar nicht gefärbt werden“.

Nach einer neueren Angabe von Bulow⁸⁾ geben sämtliche nicht im Phenylkern parasubstituierte Hydrazone die Reaktion, nur o-Methoxy- und o-Nitrogruppe verhindern auch, ebenso wie m-Methyl-, Nitro- oder Carboxylgruppe.

Übrigens wird die Reaktion nach Tafel⁹⁾ (mit Kalumbichromat oder Bleisuperoxyd als Oxydationsmittel) auch von allen einfachen Anilinen¹⁰⁾ und den Phenylcarbamiden, Äthyltetrahydrochinolin, Dibenzoylm-Phenylendiamin usw. dann auch von Alkaloiden (Strychnin¹¹⁾) gezeigt.

Andererseits tritt nach Widmann¹²⁾ bei den Acylphenylhydraziden der α -Reihe (α -Acetyl- α -Isobutyl- α -Cuminoyl- α -Phenylglycinyphenylhydrazid) keine Färbung ein, während die entsprechenden β -Acyl- und α - β -Diacylverbindungen die Reaktion zeigen.

7. Beim Eintragen in kaltes Vitriolöl gehen Hydrazine mit unbesetzter Para-stellung in p-substituierte Sulfosäuren über (Galiluek und Richter¹³⁾).

8. Einwirkung von Thionylchlorid. Michaelis, B 22, 2228 (1889).

9. Mit Diacetbeinsteinsäureester in essigsaurer Lösung vereinigen sich die Säurehydrazide zu Säureabkömmlingen, in denen an

¹⁾ Bulow, B 35, 3684 (1902). — Die Nuance der Färbung hängt auch von der Stärke der Schwefelsäure ab.

²⁾ B 23, 1074 (1890).

³⁾ v. Pechmann, B 26, 1045 (1893).

⁴⁾ Thiele und Pickard, B 31, 1250 (1898).

⁵⁾ Japp und Klingemann, Ann 247, 190 (1888).

⁶⁾ Neufville und v. Pechmann, B 23, 3384 (1890).

⁷⁾ B 27, 1697 (1894).

⁸⁾ B 37, 4170 (1904).

⁹⁾ B 25, 412 (1892). — Siehe auch R. Meier, B 26, 1272 (1893).

¹⁰⁾ Hans Meyer, M 28, 1225 (1907).

¹¹⁾ Schner, Arch 232, 251 (1894).

¹²⁾ B 27, 2964 (1894).

¹³⁾ B 18, 3173 (1885).

Stelle des Hydroxyls der COOH Gruppe der 1-N-Imido 2,5-Dimethylpyrrol-3,4-Dicarbonamediatylester-Rest steht ¹⁾

b) Sekundäre Hydrazine

I Unsymmetrische primär-tertiäre Hydrazine $\begin{matrix} R \\ | \\ N-NH_2 \end{matrix}$ ²⁾

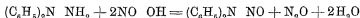
1 Die Hydrochloride der aliphatisch substituierten, „sekundären“ Hydrazine sind in Chloroform, Äther und Benzol löslich (Michaelis³⁾, Philips,⁴⁾ (Trennung von den primären Hydrazinen und sekundären Anilinen)

2 Fehlingsche Lösung wird in der Wärme reduziert. Siehe auch unter quantitativer Bestimmung

3 Tetrazonbildung⁵⁾ Die gesättigten fettaromatischen Hydrazine werden (in Chloroformlösung) durch Quecksilberoxyd oder Eisenchlorid zu Tetrazonen oxydiert (siehe S. 878). Die ungesättigten Hydrazine (Allylphenylhydrazin) liefern nur bei der Oxydation mit Eisenchlorid Tetrazone, während Quecksilberoxyd in andersartiger Weise verändert (Michaelis und Claessen⁶⁾)

Diese Tetrazone lösen sich in Säuren unter Stickstoffentwicklung, und unter Auftreten einer prachtvollen Rotfärbung⁷⁾

4 Salpetrige Säure führt zur Bildung von Nitrosaminen, wobei Stickoxydul entweicht



Das Nitrosamin wird durch den Geruch, die Liebermannsche Reaktion und die Wiederüberführbarkeit in Hydrazin charakterisiert.

Zur Ausführung der empfindlichen Hydrazinprobe⁸⁾ wird die wässrige Lösung des Nitrosamins mit Zinkstaub und Essigsäure langsam bis fast zum Sieden erhitzt, filtriert und nach dem Übersättigen mit Alkali durch Fehlingsche Lösung geprüft. Die geringste Menge von Hydrazin gibt sich beim Erwärmen durch die Abscheidung von Kupferoxydul zu erkennen. Die Probe ist natürlich nur dann zuverlässig, wenn die ursprüngliche, auf Nitrosamin zu prüfende Lösung keine anderen Substanzen enthält, welche entweder für sich oder nach der Reduktion mit Zinkstaub Fehlingsche Lösung verändern. Hierhin gehören vor allem die Hydrazinbasen, das Hydroxylamin und die verschiedenen Säuren des Stickstoffes, welche sämtlich bei der Reduktion mit Zinkstaub Hydroxylamin bilden. In

¹⁾ Bulow und Weidlich, B. 40, 4326 (1907)

²⁾ Verhalten gegen Aldehyde und Ketone S. 820ff

³⁾ R. 80, 2809 (1897)

⁴⁾ B. 20, 2485 (1887)

⁵⁾ E. Fischer, Ann. 190, 182 (1877)

⁶⁾ B. 22, 2235 (1889), 26, 2174 (1893)

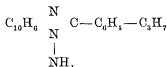
⁷⁾ v. Braun, B. 41, 2174 (1908)

⁸⁾ E. Fischer, Ann. 199, 315, Anm. (1878)

allen Fällen, wo die Anwesenheit dieser Produkte zu vermuten ist, destilliert man zur Entfernung derselben die Flüssigkeit zuvor mit Säuren resp. Alkalien, welche auf die Nitrosamine ohne Einfluß sind.

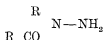
5. Einwirkung von Bientziaubensäure in saurer Lösung führt zu Bildung von Alkylindolcarbonsäuren¹⁾

Auch die n-amidierten heterocyclischen Verbindungen, welche sekundäre asymmetrische Hydrazine sind, wie das Piperidylhydrazin²⁾ oder das Morpholyhydrazin³⁾, geben die gleichen Reaktionen, dagegen sind das μ -Phenyl-n-Amino-2,3-Naphthoglyoxalin⁴⁾ und das μ -p-Isopropylphenyl-n-Amino-2,3-Naphthoglyoxalin⁵⁾



gegen salpetrige Säure indifferent und lassen sich auch nicht zu Tetrazonen oxydieren, reduzieren selbst in der Wärme nicht Fehlingsche Lösung und verbinden sich weder mit carbonylhaltigen Substanzen zu Hydrazonen, noch mit Jodalkylen zu quaternären Azoniumverbindungen.

Die acyld primären Hydrazine⁶⁾



gehen durch salpetrige Säure in Amine über, reagieren mit Aldehyden und Ketonen, reduzieren beim Erwärmen Fehlingsche Lösung, lassen sich aber nicht zu Tetrazonen oxydieren.

II Symmetrische bikundäre Hydrazine siehe unter Hydrazokörper (S. 890)

c) Tertiär-sekundäre und ditiertiäre Basen⁷⁾

Zur Reinigung der tertiären und quaternären Basen werden die ferrocyanwasserstoffsäuren Salze benutzt, zur Trennung von tertiären Amminen dienen die leicht löslichen Oxalate.

Die tertiären Basen geben Nitrosoverbindungen, welche die Liebermannsche Reaktion zeigen, durch starke Säuren wird die

¹⁾ E. Fischer und Kuzel, B. 16, 2245 (1883) — E. Fischer und Heß, B. 17, 567 (1884)

²⁾ Knorr, B. 15, 859 (1882) — Ann. 221, 297 (1883)

³⁾ Knorr und Brownson, B. 35, 4474 (1902)

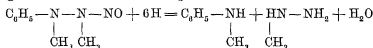
⁴⁾ Franzen, J. pr. (2), 78, 545 (1906)

⁵⁾ Franzen und Scheuermann, J. pr. (2), 77, 193 (1908)

⁶⁾ Michaelis und Schmidt, B. 20, 43 (1887) — Pechmann und Runge, B. 27, 1693 (1894) — Widman, B. 27, 2904 (1894)

⁷⁾ E. Fischer, Ann. 239, 251 (1887) — Harries, B. 27, 696 (1894)

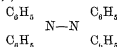
Nitrosogruppe abgespalten. Mit Zinkstaub und Essigsäure tritt Spaltung ein im Sinne der Gleichung



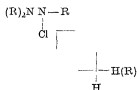
Auch beim weiteren Alkylieren tritt teilweise Spaltung in fettes und aromatisches tertiäres Amin ein

Die Azoniumbasen können nur durch feuchtes Silberoxyd fiengemacht werden und geben mit Silbernitrat, Platinchlorid und Pikrinsäure schwerlösliche Salze.

Ditertiary Basen,¹⁾ wie



zeigen mit wasserfreien Säuren charakteristische tiefviolette²⁾ Salze



Diese Basen werden sehr leicht unter Lösung der N—N-Bindung gespalten oder erleiden die Benzidinumlagerung

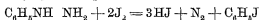
3 Quantitative Bestimmung der Hydrazingruppe

a) Duich Titration

Die aliphatischen Hydrazine lassen sich durch Titration mit Salzsäure unter Benutzung von Methylorange als Indikator als zweibasische Säuren titrieren. Die aromatischen Hydrazine werden dagegen schon durch ein Äquivalent Säure neutralisiert (Strache⁹).

b) Jodometrische Methode von E v Meyer ⁴⁾

In stark verdünnten Lösungen und bei Anwendung überschüssigen Jods wird Phenylhydrazin quantitativ nach der Gleichung



oxydiert, so daß man dasselbe titrimetrisch bestimmen kann

¹⁾ Nach Franzen und Zimmermann „Quaternare“ Hydrazine, B 89, 2566 (1906)

²⁾ Chattaway und Ingle, Soc 67, 1090 (1895) — Wieland und Gamberjan, B 39, 1499, 3036 (1906) — Wieland, B 40, 4260 (1907) — Ch Ztg 32, 932 (1908) — B 41, 3498 (1908)

³⁾ M 12, 525 (1891) — Siehe auch S 780

⁴⁾ J pr (2), 38, 115 (1887) — Stollé, J pr (2), 66, 332 (1902) — Sieho

Man wendet zu diesem Zwecke ein abgemessenes Volum $\frac{n}{10}$ -Jodlösung (im Überschuß) an, fügt dazu, nach Zusatz von Wasser, die stark verdünnte Lösung der Base oder ihres salzsauren Salzes und titriert das unangegriffene Jod in bekannter Weise mit schwefliger Säure oder unterschwefligsaurem Natrium.

Auch mittels Jodsäure, welche das Phenylhydrazin bei Gegenwart verdünnter Schwefelsäure leicht oxydiert, läßt sich dasselbe titrimetrisch bestimmen, man hat nun überschüssige Jodsäurelösung, deren Wirkungswert gegenüber einer schwefligen Säure von bekanntem Titer feststeht, mit Phenylhydrazin und Schwefelsäure in starker Verdünnung zusammenzubringen und sodann zu ermitteln, wie viel von der schwefligen Säure bis zum Verschwinden des Jods erforderlich ist.

Kauflet und Suchanek¹⁾ fangen den nach obiger Gleichung entwickelten Stickstoff auf und bringen ihn zur Messung.

Die Hydrazinlösung wird in ein weithalsiges Glaskolbchen gebracht und das letztere mit einem dreifach durchbohrten Kautschukpfropfen verschlossen, durch dessen eine Öffnung ein kleiner Tropftrichter gesteckt wird, während die andern Gasableitungs- und Ableitungsrohre tragen. Die in den Kolben hineinragende Ausflußrohre des Tropftrichters wird mit Wasser gefüllt und nun so lange luftfreies, gewaschenes Kohlendioxyd durch den Apparat geleitet, bis die Blasen in dem mit der Gasableitungsrohre verbundenen, mit Kalilauge 2-3 gefüllten Azotometer ganz minimal sind, was etwa $\frac{3}{4}$ Stunden beansprucht. Nun kann man den Gasstrom abstellen und saugt durch Senken des Niveaugefaßes des Azotometers eine konzentrierte Jodlösung in Jodkalium (ca 2,5 g Jod in 2,5 g Kaliumjodid in konzentrierter wässriger Lösung) in den Kolben. Man stellt nun das Kolbchen in heißes Wasser, worauf sehr bald die Gasentwicklung beginnt. Das Erwärmen wird so lange fortgesetzt, bis die Entwicklung ganz stille geworden ist; dann treibt man sämtlichen in dem Apparate befindlichen Stickstoff mittels eines langsamen Kohlendioxydstromes ins Azotometer, bis wieder die Blasen bis auf einen minimalen Rest von der Lauge absorbiert werden.

Diese Methode — welche auch zur Bestimmung anderer aromatischer Hydrazine und zur indirekten Bestimmung von Hydrazonen (siehe S. 685, 881) Verwendung finden kann — setzt natürlich die Abwesenheit von Körpern voraus, welche auf Jod resp. Jodsäure und schweflige Säure einwirken.

So ist dieselbe nach Strache²⁾ für ein Gemisch von salzsaurem Hydrazin und essigsäurem Natrium — wie solches nach der Fischer'schen Vorschrift zur Hydrazonbereitung Verwendung findet — nicht anwendbar.

¹⁾ B. 40, 524 (1907) — Suchanek, Diss. Zürich 1907 S. 25.

²⁾ M. 12, 526 (1891).

c) Methode von Strache, Kitt und Iritzer ¹⁾ ²⁾

Mittels derselben lassen sich die aromatischen Hydrazine und Saurehydrazide bestimmen. Das Verfahren ist als indirekte Methode der Bestimmung von Hydrazonen auf S 679 ff beschrieben.

Zur Ausführung ist folgendes zu bemerken:

Die Substanz wird, wenn möglich, in Wasser oder Alkohol gelöst und die Lösung nach dem Vertreiben der Luft aus dem Apparate durch den Trichter einfließen gelassen. Bei Verwendung von alkoholischen Lösungen können die S 683 geschilderten Uebelstände eintreten, weshalb man in der dort beschriebenen Weise die Lösung unter erhöhten Druck bringt oder Amylalkohol zusetzt.

Bei schwer löslichen Hydraziden ersetzt man den Hahntrichter durch ein in das Loch des Stopfens von unten eingestecktes, gebogenes Glasöffelchen, welches die gewogene Substanz enthält. Durch Eindringen eines gleichkalibigen Glasstabes von oben kann dann dasselbe in die siedende Flüssigkeit geworfen werden, wobei die Zersetzung ebenfalls sofort beginnt und bald beendigt ist.

Bei unlöslichen Substanzen verfährt man nach Hans Meyer ³⁾ folgendermaßen:

In einem Kolben von $\frac{1}{2}$ Liter Inhalt wird eine Mischung von 100 cem Fehlingscher Lösung und 150 cem Alkohol zum Sieden erhitzt. Um ein Stoßen der Flüssigkeit zu verhindern, gibt man noch einige Porzellanschrote in das Siedegefaß.

Der Kolben ist durch einen doppelt durchbohrten Kautschukstopfen einerseits mit einem schief gestellten Kühle luftdicht verbunden, während die zweite Bohrung in einem oben offenen Substanztrichter das feingepulverte Untersuchungsobjekt trägt. Über dem Rohchen steckt in der Bohrung ein Glasstab von gleichem Kaliber.

Wenn sich im Kühle eine konstante Siedering gebildet hat, verbindet man das Kühleende mit einem vertikalstehenden, unten umgebogenen Glasrohre, dessen kurzer Schenkel unter Wasser mündet.

Sobald keine Luftblasen mehr ausgetrieben werden, wird ein mit Wasser gefülltes Meßrohr übergestulpt.

Nun drückt man den Glasstab so weit im Stopfen herab, daß das Substanzrohrchen hinunterfällt. Die Reaktion beginnt sofort, und nach der Gleichung



wird sämtlicher Stickstoff ausgetrieben und verdrängt in der Meßrohre das gleiche Volumen Wasser.

¹⁾ M 12, 526 (1891)

²⁾ De Vries und Holleman, Rec 10 229 (1891) — Strache, M 13, 316 (1892) 14, 37 (1893) — Petersen, Z anorg 5, 2 (1894) — De Vries, B 27, 1521 (1894), 25, 2011 (1895)

³⁾ M 18, 404 (1897)

Nach kurzem Kochen ist die Bestimmung zu Ende

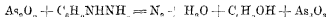
Handelt es sich bloß um die Analyse von Saurehydraziden, so kann man die Substanz auch durch mehrestündiges Kochen mit konzentrierter Salzsäure verseifen, auf 100 ccm verdünnen die eventuell ausgeschiedene Säure durch ein trockenes Filter entfernen — wobei man die ersten Tropfen des Filtrates verwirft — und 50 ccm der klaren Lösung in den Apparat bringen. Zur Unterscheidung der Saurehydrazide von den Hydrazonen ist dieses Verfahren jedoch nicht anwendbar, da letztere gewöhnlich ebenfalls durch Salzsäure spaltbar sind.

Das vorübergehende Verseifen wird nur dann von Vorteil sein, wenn die freie Säure in Wasser resp. Salzsäure unlöslich ist, so daß sie — bei kostbaren Substanzen — wiedergewonnen, oder, wie die Stearinsäure, deren Kalksalz durch starkes Schäumen jede genaue Bestimmung unmöglich macht — entfernt werden kann.

Über Oxydation mit Kupfersalzen in saurer Lösung siehe Gallinek und von Richter, B 18, 3177 (1885).

d) Methode von Causse ¹⁾

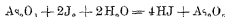
Aisensäure wird von Phenylhydrazin nach der Gleichung



reduziert

Die gebildete arsenige Säure wird entweder so bestimmt, daß man ein abgemessenes Quantum mit Uran eingestellter Aisensäurelösung verwendet und nach der Reaktion den Überschuß von Aisensäure zurücktitriert, oder indem man die arsenige Säure mit Jod in Gegenwart von Bicarbonat titriert.

Nach der Gleichung



entspricht ein Teil Jod 0.3897 Teilen As_2O_3 .

Bedürfnisse

1 Aisensäurelösung 125 g As_2O_5 werden auf dem Wasserbade in 450 g Wasser und 150 g konzentrierter Salzsäure gelöst. Nach dem Lösen und Eiskalten titriert man und füllt mit Eisessig auf einen Liter auf.

2 Eine $\frac{1}{10}$ -Jodlösung, von der also 1 ccm = 0.0127 g Jod ist.

3 Eine Atznatronlösung, 200 g NaOH im Liter enthaltend. Dieselbe muß schwefelfrei sein.

4 Kaltgesättigte Natriumbicarbonatlösung.

5 Fische'sche Lösung.

¹⁾ C r 125, 712 (1897) — Bull. (3), 19, 147 (1898).

Ausführung des Versuches

0,2 g freie Base oder Chlorhydrat werden in einem $\frac{1}{2}$ -Liter-Kolben mit 60 ccm Arsensaurelösung versetzt und gegen den Siedeverzug Platinschnitzel oder dergleichen zugefügt. Man erwärmt gelinde unter Rückflußkühlung, um die Reaktion einzuleiten, und nach Beendigung derselben erhitzt man zum Sieden. Nach 40 Minuten läßt man erkalten, setzt 200 ccm Wasser und so viel Sodaaflösung zu, bis mit Phenolphthalein deutliche Violettfärbung eingetreten ist, sauert mit Salzsäure wieder an, fügt zur kalten Lösung erst 60 ccm Bicarbonatflösung, dann 3—4 Tropfen Starksäure und titriert dann mit Jod.

Da ein Teil As_2O_3 0,5454 Teilen Phenylhydrazin entspricht, ist die gefundene Hydrazinmenge

$$Ph = 0,5454 + 0,00495 V,$$

wobei \checkmark die Anzahl Kubikzentimeter der verbrauchten Jodlösung bedeutet.

Die Methode kann ebenso für die durch Kochen mit Säure spaltbaren Hydrazone verwendet werden, soweit die abgespaltenen Carbonylverbindungen nicht (wie die Aldehyde der Fettreihe) reduzierend auf die Arsensäure einwirken.

e) Methode von Denigès,¹⁾

Man kocht die mit Ammoniak und Natronlauge versetzte Probe mit einer gemessenen Menge Silbernitrat und titriert das nicht reduzierte Silber mit Cyankaliumlösung.

Bestimmung von Hydrazin und von Hydrazinsalzen. Curtius, J pr (2), 39, 37 (1889) — Petersen, Z anorg 5, 3 (1894) — Petienko-Kritschenko u Loidkipanidze, B 34, 1702 (1901) — Hofmann und Kuspert, B 31, 84 (1898) — Bamberger und Szolayski, B 33, 3197 (1900) — Stollé, J pr (2), 66, 332 (1902) — Rimini, Gazz 29, (1), 265 (1899), 34, (1), 224 (1904) — Acc Linc 1, 386 (1905) — E Ebler, Analytische Operationen mit Hydroxylamin und Hydrazinsalzen, Heidelberg 1905 — Liebermann und Lindenbaum, B 41, 1618 (1908)

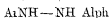
¹⁾ Ann Chim Phys (7), 6, 427 (1895)

Vierter Abschnitt

Reaktionen der Hydrazogruppe

1 Aliphatische Hydrazoverbindungen

sind die symmetrischen sekundären Hydrazine der Fettreihe ¹⁾ Über dieselben siehe S 879

2 Fettaromatische Hydrazoverbindungen ²⁾

Dieselben reduzieren Fehlingsche Lösung sowie ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte. Sie bilden farblose, leicht veränderliche Öle oder niedrig schmelzende Krystalle (β -Benzylphenylhydrazin)

Quecksilberoxyd oxydiert zu den entsprechenden Azoverbindungen, welche durch Flüchtigkeit und Indifferenz gegen Säuren ausgezeichnet sind. Bei der Reduktion mit Natriumamalgam wird die Hydrazoverbindung zurückgewonnen und aus ätherischer Lösung mit alkoholischer Oxalsäurelösung gefällt und durch Umkrystallisieren aus heißem Alkohol gereinigt (saures Oxalat)

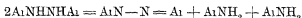
Salpetrige Säure liefert ebenfalls die Azoverbindung ³⁾

Bei der Reduktion mit Zinkstaub und 50proz. Essigsäure ⁴⁾ oder mit Natriumamalgam und Eisessig ⁵⁾ tritt Spaltung ein in aromatisches und aliphatisches primäres Amin

3 Aromatische Hydrazoverbindungen

a) Verhalten beim Erhitzen ⁶⁾

Beim Destillieren werden die Hydrazokörper deutlich verändert, daß ein Teil auf Kosten des anderen reduziert, und in zwei Moleküle primäres Amin gespalten wird, während der andere Teil durch Oxydation in den intensiv gefärbten Azokörper übergeht



¹⁾ Harries, B 27, 2279 (1894) — Harries und Klamt, B 28, 504 (1895) — Harries und Haga, B 31, 63 (1896) — Franke, M 19, 530 (1898)

²⁾ Fischer u. Ehrhard, B 11, 613 (1878) — Ann 199, 325 (1879) — Tafel, B 18, 1741 (1885) — Fischer und Knoevenagel, Ann 239, 204 (1887)

³⁾ β Benzylphenylhydrazin gibt bei der Oxydation keinen Azokörper, sondern Benzaldehydphenylhydrazon

⁴⁾ E. Fischer, Ann 199, 325 (1879)

⁵⁾ Schlenk, J. pr (2) 78, 52 (1908)

⁶⁾ Meins, B 3, 354 (1870) — Lermontow, B 5, 235 (1872) — Stern, B 17, 380 (1884)

Über eine analoge Spaltung durch Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff Hugelshoff, Inaug Diss., Heidelberg 1894

b) Die Wasserstoffatome

der beiden Imidgruppen sind durch den Acetylrest vertretbar,¹⁾ Phenylisocyanat²⁾ und Phenylisocyanat³⁾ werden unter Harnstoffbildung addiert

Dagegen ist die Benzoylierung von Hydrazokörpern eine sehr heikle Operation, da sehr leicht Umlagerung resp. Spaltung eintritt. Am besten arbeitet man nach der Methode von Biehringer und Busch⁴⁾ mit Benzoylchlorid und gelöschtem Kalk, indes gelingt es auch so nur eine Benzoylgruppe in das Hydrazobenzol einzuführen.

c) Verhalten gegen Carbonylverbindungen

v Pegei, M 7, 191 (1886) — Muller, B 19, 1771 (1886) —
Cornelius und Homolka, B 19, 2239 (1886) — Cornelius,
D R P 39944, (1886)

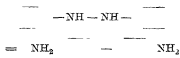
d) Salpetrige Saure

oxydirt in der Wärme zu Azokörpern ⁵⁾

e) Umlagerungsreaktionen

a) Diphenyl-(Benzidin-)Umlagerung ⁶⁾

Aromatische Hydrazokörper mit freien Parastellungen verwandeln sich leicht unter dem Einflusse von Säuren, Säurechloriden, Anhydriden, Benzaldehyd und Chlorzink usw.⁷⁾ in Diphenylderivate



das häufigst angewandte Umlagerungsmittel ist salzsaure Zinnchlorur-
lösung ⁸⁾

¹⁾ Schmidt und Schultz, Ann 207, 327 (1891) — Stern, B 17, 380 (1884)

²⁾ Goldschmidt und Rosell, B 23, 490 (1890)

³⁾ Marckwald, B 25, 3115 (1892)

⁴⁾ B 86, 139 (1903) — Siehe übrigens Freundler, C 1 184, 1510 (1902)

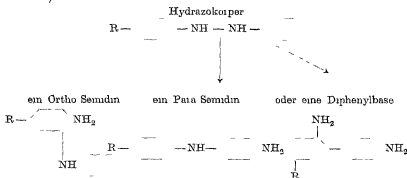
^{b)} Baeyer, B 2, 683 (1869) — E Fischer Ann 190, 181 (1877)

⁶⁾ Zinn J pr (I) 86, 93 (1845) — Ann 85, 328 (1853) — Fittig, Ann 124, 280, (1862) — Hofmann, Jb 1863, 424 — Fittig, Ann 137, 376 (1866) — Werigo, Ann 165, 203 (1873)

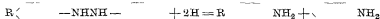
7) Stern, B 17, 379 (1884) — Bandrowski, B 17, 1181 (1884) —
Cleve, Bull (2) 45, 188 (1886) — Elektrolytische Umlagerung Lob, B 33
2329 (1900) — Siehe auch Gintl, Z ang 15, 1329 (1902)

⁸⁾ Schmidt und Schultz, Ann 207, 330 (1881) — Schultz, B 17 463 (1884) — Tauber, B 25, 1022 (1892) — Jacobson u Fischer,

2 Durch einfache Umlagerung (ohne Abspaltung der Substituenten) entsteht aus dem



Diese vier Umlagerungsprozesse können sämtlich nebeneinander verlaufen, und außerdem kann noch Spaltung eintreten



Im allgemeinen treten jedoch mehrere dieser Reaktionen quantitativ stark zurück

In der folgenden Tabelle nach Jacobson¹⁾ bedeuten,

III Hauptreaktion
 II Nebeneaktion (5—15 Proz)
 I Spuren

Substituenten	Umlagerung unter Abspaltung	Orthosemidinbildung	Parasemidinbildung	Bildung von Diphenylbase
Cl	II	III	I	III
Br	I	III	I	III
J	?	II	0	III
OC ₂ H ₅	0	III	II	0
OCOCH ₃	II	0	0	III
N(CH ₃) ₂	0	I	0	III
NHCOCH ₃	0	0	III	0
CH ₃	0	III	?	?
COOH	III	?	0	0

Paraoxyhydrazo- und Aminohydrazokörper werden fast ausschließlich gespalten

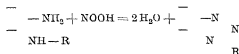
¹⁾ Ann 308, 296 (1898)

Abspaltung von Methoxyl aus der Parastellung findet nur beim Benzolhydrazoveratriol statt ¹⁾ (Einfluß der Orthostellung¹⁾)

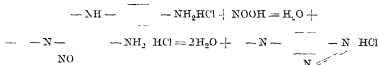
Reaktionen der Umlagerungsbasen ²⁾ Unterscheidung von Ortho- und Parasemidinen

1 Verhalten gegen salpetrige Säure

Orthosemidine geben, in sehr verdünnter Salzsäure oder alkoholischer Essigsäure³⁾ gelöst, beim Eintropfen einer Natrium- oder Amylnitritlösung, meist unter vorübergehendem Auftreten einer schmutzigen Rot- oder Rotviolettfaerbung, einen Niederschlag, der in der Regel zunächst harzig ausfällt, nach einiger Zeit aber hart und krystallinisch wird (Azimidbildung)



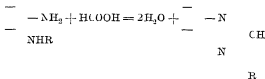
Parasemidine ⁴⁾ dagegen geben beim Zusatz des ersten Tropfens Natriumnitritlösung eine äußerst intensive prächtige blauviolette oder reinblaue Färbung die aber unbeständig ist beim weiteren Nitritzusatz verschwindet sie nach kurzer Zeit und macht — häufig unter vorübergehendem Auftreten von roten Färbungen — einer rotgelben oder goldgelben Färbung Platz während die Lösung vollkommen klar bleibt



Die so entstehenden Diazoverbindungen haben den Diazobenzolsulfosäuren ähnliche Konstitution und Beständigkeit

2 Verhalten beim Erhitzen mit organischen Säuren

Orthosemidine liefern beim Kochen mit wasserfreier Ameisen- oder Essigsäure Anhydroverbindungen von basischer Natur (in verdünnten Säuren löslich)



Parasemidine dagegen liefern unter Abspaltung von nur einem Molekül Wasser Produkte, welche keinen Basencharakter besitzen

¹⁾ Jacobson, Jaenicke und Meyer, B 29, 2688 (1896)

²⁾ Ann 287, 129 (1895)

³⁾ Witt und Schmidt, B 25, 1017 (1892)

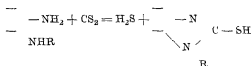
⁴⁾ Vgl Ikuta, Ann 243, 281 (1897) — B 27, 2707 (1894)



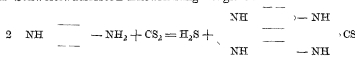
in diesen Körpern ist die Imidogruppe noch acylierbar

3 Verhalten gegen Schwefelkohlenstoff ¹⁾

Durch längeres Kochen der freien Basen in alkoholischer Lösung mit Schwefelkohlenstoff bilden die Orthosemidine aus gleichen Molekulan Base und Schwefelkohlenstoff unter Austritt von einem Molekul Schwefelwasserstoff Produkte, die in verdünnten Alkalien leicht löslich und meist äußerst krystallisationsfähig sind



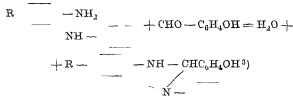
Parasemidine dagegen werden in Sulfobarnstoffe übergeführt, indem zwei Moleküle Base mit einem Moleküle Schwefelkohlenstoff unter Schwefelwasserstoff-Entwicklung reagieren



Die Entscheidung wird leicht durch eine Schwefelbestimmung erbracht

4 Verhalten gegen Salicylaldehyd ²⁾

Bingt man die Basen in alkoholischer Lösung mit Salicylaldehyd zusammen und erwärmt — zweckmäßig im Kohlendioxidstrome zur Verhütung von Oxydation — einige Zeit auf dem Wasserbade, so reagieren die Orthosemidine nach der Gleichung



¹⁾ O Fischer und Sieder, B 23, 3799 (1890) — O Fischer, B 25, 2832 (1892), 26, 196, 200 (1893) — Hencke, Ann 255, 192 (1899)

²⁾ Jacobson, Ann 303, 303 (1898) — Vgl Hencke, Ann 255, 189 (1899) — Traube und Hoffa, B 20, 2029 (1896)

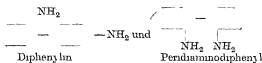
³⁾ Oder $\text{C}_6\text{H}_4\text{ONCH}=\text{N}$



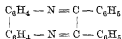
Vgl O Fischer, B 25, 2826 (1892), B 26, 202 (1893)

Unterscheidung der Semidine von den Diphenylbasen ¹⁾

Von den beiden in Betracht kommenden Typen



liefert mit salpetriger Säure keine ein Azimid, Eisessig führt zu Diacetylverbindungen (nicht zu Anhydrioverbindungen) und mit Benzil entsteht aus den Perdiaminen ein sauerstoffreiches Produkt der Form



Ebenso zeigen die Diphenylbasen nicht die Farbenreaktionen der Semidine, und mit Salicylsäurealdehyd reagieren sie unter Bildung einer Di-Oxybenzylidenverbindung, welche durch Stickstoffbestimmung leicht von den entsprechenden Semidinederivaten unterschieden werden kann

Über sterische Einflüsse bei der Semidinbildung M u J 2, I, 404

Beidseits parasubstituierte Hydrazoverbindungen ²⁾ werden beim Kochen mit Mineralsäuren sehr glatt durch gleichzeitige Oxydation und Reduktion in Azokörper und Amin gespalten Hydrazodiäthylphthalid z B in Amino- und Azo Diäthylphthalid ¹⁾

¹⁾ Schultz, Schmidt und Strasser, Ann 207, 348 (1881) — Reu-land, B 22, 3011 (1880) — Tauber, B 24, 198 (1891), 25, 3287 (1892), 26, 1703 (1893)

²⁾ Molms, B 3, 554 (1870) — Calm und Heumann, B 13, 1180 (1880) — Schultz, Ann 207, 315 (1881)

³⁾ Bauer, B 41, 504 (1908)

Siebentes Kapitel

Nitroso- und Isonitrosogruppe. — Nitrogruppe — Jodo- und Jodosogruppe. — Peroxyde und Persäuren.

Erster Abschnitt

Nitrosogruppe.

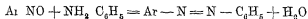
1 Qualitative Reaktionen

1 Wahre Nitrosoverbindungen enthalten die NO-Gruppe gewöhnlich an tertiären Kohlenstoff gebunden (Piloty¹)

2 Die Nitrosokörper der Fettreihe ebenso wie die Nitrosobenzole sind gewöhnlich gut krystallisierbar, farblos oder schwach gelb gefärbt, in geschmolzenem Zustande bilden sie ebenso wie in Lösung²) intensiv blaue oder grüne Flüssigkeiten. Manche sind auch schon im festen Zustande blau³). Die farblosen Substanzen sind bimolekulare, die farbigen monomolekulare Modifikationen desselben Körpers (Piloty⁴). Sie sind unzersetzt flüchtig und besitzen einen stechenden Geruch.

3 Aus angesauerter Jodkaliumlösung machen sie augenblicklich Jod frei, aus Schwefelwasserstofflösung Schwefel⁵).

4 Mit aromatischen Aminen kondensieren sie sich zu Azokörpern⁶)



¹) B 31, 218, 456 (1898) — Über sekundäre Nitrosoverbindungen Piloty und Steinbock, B 35, 3101 (1902) — Schmidt, B 35, 2923 (1902)

²) Piloty und Ruff, B 31, 221 (1898) — Bamberger und Rising, B 33, 3634 (1900), 34, 3877 (1901)

³) Baeyer, B 28, 650 (1895) — Bamberger und Rising, Ann 316, 285 (1901)

⁴) B 31, 456 (1898) — B 35, 3090, 3098, 3101 (1902) — Harries und Jablonski, B 31, 1379 (1898) — Harries, B 36, 1009 (1903) — Bamberger und Seligman, B 36, 695 (1903)

⁵) Piloty und v. Schwerin, B 34, 1874 (1901) — Wieland, B 38, 1469 (1905) — Ann 353, 65 (1907)

⁶) Piloty und v. Schwerin, B 34, 1874 (1901)

Sie geben daher mit Anilin (in alkoholischer) oder mit salzsauerm Anilin in wässriger Lösung erwartet eine Farbreaktion¹⁾

5 Mit Schwefelsäure und Ferrosulfat geben sie die Salpetersäurereaktion²⁾

6 Die Nitrosoverbindungen der Fett- und der aromatischen Reihe liefern die Liebermannsche Reaktion³⁾ 4), die Nitrosochloride des Tetramethylathylens⁵⁾ und des 1⁴(*) Terpenolacetats⁶⁾ dagegen nicht

Angeli und Castellana⁷⁾ empfehlen im allgemeinen zur Anstellung der Liebermannschen Reaktion, die nach ihnen auf der Bildung von Stickoxyden beruht, statt Phenol + Schwefelsäure eine schwefelsaure Lösung von Diphenylamin anzuwenden, die dann Blaufärbung gibt

7 Mit Hydroxylamin entstehen aus den aromatischen Nitrosobenzolen sogenannte Isodiazohydrate (Oxime der Nitrosoverbindungen⁸⁾)



Da die Isodiazohydrate als solche nicht isolierbar sind, kuppelt man sie sofort mit Naphthol

Man versetzt eine alkoholische Nitrosolösung mit α - oder β -Naphthol und einer wässrigen Hydroxylaminchlorhydratlösung und fugt alsdann tropfenweise verdünnte Sodalösung zu. Bei Farbumschlag (von grün durch braun in rot) tritt in kürzester Zeit ein, und auf Zusatz von Wasser scheidet sich der Azofarbstoff in voluminösen Flocken ab und kann aus Benzol umkristallisiert werden (Hydroxylamin und p-Dinitrosobenzol, B 21, 734, 3319 [1888])

8 Mit Phenylhydrazin reagieren die Nitrosoverbindungen je nach den Versuchsbedingungen (siehe unter quantitative Bestimmung) Niemals aber tritt Verdrängung der Nitrosogruppe unter Hydrasonbildung ein (Unterschied von den Isonitrosoverbindungen)

Literatur

Ziegler, B 21, 864 (1888)

O Fischer und L Wacker, B 21, 2609 (1888), 22, 622 (1889)

R Walthei, J pr (2), 52, 141 (1895)

E Bamberger, B 29, 103 (1896)

Mills, B 28, Ref 982 (1895)

E Bamberger und Stieglmann, B 32, 3554 (1899)

¹⁾ Siehe auch Walder, Diss Zürich, 1907, S 22

²⁾ Keller, Arch 242, 331 (1904)

³⁾ Siehe Anm 2 auf Seite 898.

⁴⁾ Baeyer, B 7, 1638 (1874)

⁵⁾ Thiele, B 27, 454 (1894)

⁶⁾ Baeyer, B 27, 445 (1894)

⁷⁾ Atti Lincei (5), 14, I, 669 (1905)

⁸⁾ Bamberger, B 25, 1218 (1895)

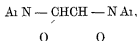
Spitzer, Ost Ch Ztg 1900, Nr 20

Bamberger, B 33, 3508 (1900)

Clauser, B 34, 889 (1901).

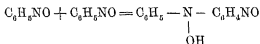
Clauser und Schweizer, B 35, 4280 (1902)

9 Diazomethan in ätherischer Lösung führt zur Bildung von N-Äthern des Glyoxims¹⁾



welche in goldgelben Nadeln kristallisieren

10 Konzentrierte Schwefelsäure polymerisiert aldolartig zu Nitrosodiallylhydroxylaminen, welche intensiv gelb sind und sich in Alkalien mit roter Farbe lösen²⁾



Die Kuppelung tritt in Parastellung ein, para-substituierte Nitrosobenzole werden nicht in analoger Weise polymerisiert, oder der Substituent (Br) wird abgespalten

Über die Einwirkung konzentrierter Halogenwasserstoffsäuren Bamberger, Busdorf und Szolayski, B 32, 210 (1899)

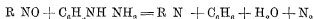
Über Nitrosophenole siehe S 699

o-Dinitrosobenzol Ann 307, 28 (1899) — Tetranitrosobenzol B 32, 505 (1899)

2 Quantitative Bestimmung der Nitrosogruppe

a) Methode von Clauser³⁾

Phenylhydrazin reagiert mit wahren Nitrosokörpern unter geeigneten Reaktionsbedingungen glatt nach der Gleichung



Der Rest R N dürfte sich wahrscheinlich zu R N=N R verdoppeln

Zur quantitativen Bestimmung der Nitrosogruppe wird das Volum des mit Benzol und Wasserdämpfen völlig gesättigten Stickstoffs gemessen, der sich bei der Reaktion entwickelt

Die Konstruktion des hierzu ursprünglich benutzten Apparates ist aus Figur 223 zu sehen. Ein 30 ccm fassender Reaktions

¹⁾ v. Pechmann, B 28, 860 (1895), 30, 2461, 2791 (1897)

²⁾ Bamberger, Busdorf und Sand, B 31, 1513 (1898) — Stiegelmann, Diss, Straßburg 1896

³⁾ Spitzer, Ost Ch Ztg 1900, Nr 20 — Clauser, B 34, 889 (1901) — Clauser und Schweizer, B 35, 4280 (1902)

Kolben R ist mit einem dreifach durchbohrten Pfropfen versehen. Durch die eine Bohrung ragt der Tropftrichter in den Kolben hinein, die zweite trägt das Zuleitungsrohr für das Kohlendioxyd, in der dritten steckt ein aufsteigender Kühler. An den Kühler ist noch ein mit Wasser gefüllter Liebig-scher Kahlapparat angefügt, sodann folgt einer der bei volumetrischen Stickstoffbestimmungen üblichen Absorptionsapparate.

0.1 – 0.2 g des Nitrosokörpers werden in den Kolben eingewogen und in 20–30 ccm Eisessig gelöst. Sodann wird der Apparat zusammengefügt und daraus die Luft durch mehrestündiges Einleiten eines langsamen Kohlendioxydstromes (aus einem Kipp-schen Apparat¹⁾) verdrängt. Dabei schaltet man den Absorptionsapparat noch nicht ein. Wenn die Luft zum größten Teile aus dem Apparat entfernt ist, verschließt man den Quetschhahn Q und öffnet den Hahn des Tropftrichters. Das eintretende Kohlendioxyd verdrängt die Luft aus dem Tropftrichter. Man schaltet nun den Absorptionsapparat ein, der mit Kalilauge 1:3 gefüllt ist. Der

selbe besitzt die übliche Form, nur an der Stelle eines gewöhnlichen Glashahnes ist ein Dreiweghahn angeschliffen, der es gestattet, das im Rohr aufgefangene Gas durch die zentrale Bohrung austreten zu lassen. Unter fortwährendem Zuleiten von Kohlendioxyd beobachtet man, ob sich während 10 bis 15 Minuten außer einer leichten Schaumdecke, die nicht mehr als 0.1 ccm betragen soll, noch merkliche Gasblasen ansammeln.

Sofern dies nicht der Fall ist, speert man den Absorptionsraum durch passende Einstellung des Dreiweghahnes ab.

Sodann wird durch den Trichter ein 4–5 facher Überschuß an

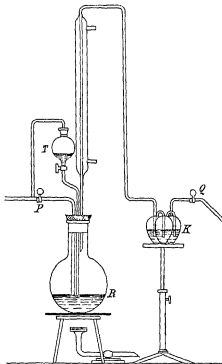


Fig. 238

¹⁾ Man wähle einen recht großen Kipp, aus dem man kurz vor dem Gebrauche einen starken Kohlendioxydstrom entnimmt, wodurch die in der Salzsäure absorbierte und die den Marmorstückchen anhaftende Luft rasch völlig verdrängt wird.

Phenylhydrazin in 30–40 cm konzentrierter Essigsäure gelöst, eingetragen und der Kolben schwach erwärmt, wobei nunmehr das Durchleiten von Kohlendioxyd unterbrochen wird

Da im Innern des Apparates ein Überdruck herrscht, wurde die Flüssigkeit aus dem Tropftrichter nicht in den Kolbeninhalt treten. Um diesen Übelstand zu beseitigen, wendet man unter Benutzung

eines Gabelhahnes, wie aus Fig. 228 ersichtlich ist, eine Zweigleitung an, die einen Ausgleich des Druckes und somit die unbehinderte Entleerung des Trichterinhalts ermöglicht.

Als bald beginnt eine lebhafte Gasentwicklung, und die Farbe der Flüssigkeit schlägt in Rot um.

In der Regel ist die Reaktion nach wenigen (langstens 10 Minuten) beendet. Nur bei der Analyse von Substanzen, die in Eisessig sehr schwer löslich sind, wie dies beim α_1 -Nitroso- α_2 -Naphthol oder dem Chondroxim der Fall ist, ist zur Erzielung brauchbarer Resultate längeres Erhitzen unerlässlich.

Nach Beendigung der Reaktion läßt man im Kohlendioxydstrom erkalten, um abermals den Stickstoff durch Kohlendioxyd zu verdrängen.

Sobald bei 5 Minuten langem Durchleiten keine Zunahme des Gasvolumens im Absorptionsapparate zu konstatieren ist, kann man die Zuleitung des Kohlendioxyds abstellen. Man läßt noch 1–2 Stunden stehen.

Um nun den Stickstoff aus dem Apparate in ein Meßrohr überzuführen, setzt man an die Austrittsstelle der zentralen Bohrung des Dreiweghahnes ein passend gebogenes Glasrohr mit engem Lumen an und bündelt den Hahn

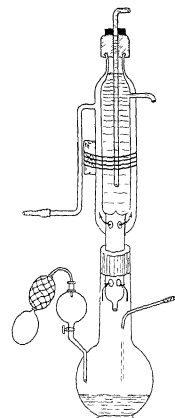


Fig. 228

in jene Stellung, die es zuläßt, daß die Flüssigkeit (Kahllauge, Wasser), welche im Behälter oberhalb des Hahnes enthalten ist, den Hohlraum desselben und des Rohres erfüllt. Sobald dies erreicht ist, stellt man den Hahn in der Weise ein, daß durch die Erzeugung eines kleinen Überdruckes (hervorgebracht durch Heben des Niveaufaßes) das Gas durch die zentrale Hahnbohrung und das angefügte Glasrohr in das Eudiometerrohr entweicht.

Das so erhaltene Gas wird nach den bei der Carbonylbestimmung angeführten Methoden zur Messung gebracht.

In seiner letzten Publikation beschreibt Clauser einen vereinfachten Apparat, welchen Figur 229 wiedergibt.

Um die Anwendung des immerhin lastigen, dreifach gebogenen Stopfens zu vermeiden, ist sowohl das Gaszuleitungsrohr als auch der Tropftrichter direkt in den Kolben eingeschmolzen. Ferner empfiehlt sich zum Endrücken der essigsauren Phenylhydrazinlösung in den Kolben die Anwendung eines kleinen Gummiballons. Zum Auffangen und Sammeln des Stickstoffs dient ein Absorptionsapparat, der statt mit einem Dreiweghahn durch einen Hahn mit zwei Parallelbohrungen verschließbar ist, da hierdurch die Überführung des Stickstoffs in das Eudiometerrohr leichter vorgenommen werden kann (Fig. 230). Sehr wichtig ist die Verwendung eines sehr gut funktionierenden Kühlers, da andernfalls nicht unerhebliche Mengen von Essigsäure in die vorgelegte Kalilauge gelangen und die Absorption des Kohlendioxids verzögern.

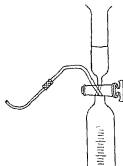


Fig. 230

Andere oxydierend wirkende Gruppen (Nitrogruppe) bewirken unter den Versuchsbedingungen keinerlei Störung. So wurden Nitrobenzol, Azoxybenzol, Dinitronaphthalin und Pikrinsäure auf Phenylhydrazin einwirken gelassen, ohne daß hierbei eine Stickstoffentwicklung bemerkbar gewesen wäre.

Der Reaktionsverlauf verbleibt auch dann ein quantitativer, wenn Substitutionsderivate von aromatischen Nitrosokörpern, wie Nitrososäuren, Nitrosoaldehyde und Polynitrosoderivate in Anwendung kommen.

Die Salpetersäureester gestatten die quantitative Bestimmung der Nitrosogruppe nicht ohne weiteres. Dennoch wird deren quantitative Bestimmung dadurch ermöglicht, daß man dem Reaktionssysteme (Salpetersäureester, Phenylhydrazin, Eisessig) solche Substanzen zufügt, die leicht und völlig in Nitrosoderivate überzugehen vermögen.

Mit Vorteil werden Phenol oder Dimethylanilin verwendet. Da das quantitativ entstehende Nitrosoderivat seinerseits die quantitative Bestimmung dieser Gruppe zuläßt, ist ein Hindernis bei deren Gehaltsermittlung nicht zu befürchten.

In diesem Falle wird folgendermaßen gearbeitet:

0,1–0,3 g des in Eisessig gelosten Salpetersäureesters werden vorsichtig in dem zur Analyse verwendeten, bereits beschriebenen Kolbchen mit 3 g einer essigsauren Lösung von Dimethylanilin und sodann mit 10–20 cm konzentrierter Salzsäure versetzt.

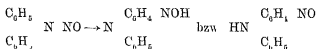
Nach viestündigem Erhitzen im Wasserbade ist der Geruch des Esters vollständig verschwunden. Der nunmehr salzsaure Nitroso-

dimethylamin enthaltenden Flüssigkeit wird zur Abstumpfung der Salzsäure die nötige Menge von kristallisiertem Natriumacetat zugesetzt und nach Verdrängung der Luft durch Kohlendioxyd die Bestimmung, wie gebräuchlich, durchgeführt.

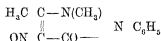
Für die Analyse sehr flüchtiger Nitrile (Äthylnitrit) ist dieses Verfahren nicht verwendbar.

Eigentümlich ist das Verhalten der Nitrosamine, weder aliphatische noch gewisse aromatische Nitrosamine (Nitrosodiäthylamin, Nitrosotrimethyldiaminobenzophenon) gestatten den Nachweis der Nitrosogruppe. Nitrosamine vom Typus des Diphenylnitrosamins lassen dagegen die Bestimmung derselben zu.

Dieses Verhalten wird erklärlich, wenn man die von O. Fischer und Hepp¹⁾ gemachten Angaben berücksichtigt. Danach ist Diphenylnitrosamin befähigt, in sauren Lösungen tautomer zu reagieren, und zwar nach dem Schema



Um nun zu ermitteln, ob auch Nitrosogruppen, die an einem heterocyclischen Kerne hängen, quantitativ bestimmt werden können, wurde Nitrosoantipyrin in Untersuchung gezogen, dem nach Knorr die Konstitutionsformel



zukommt, und gefunden, daß auch in diesem Falle eine glatte quantitative Bestimmung möglich ist.

Die Reaktion versagt jedoch völlig bei Isonitrosoverbindungen (Oximen), die nicht tautomer reagieren können.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die quantitative Bestimmung der Nitrosogruppe nach der gekennzeichneten Methode nur bei

Verbindungen vom allgemeinen Typus $\text{NO} - \text{C} \begin{array}{l} \text{CR}_1 \\ \text{CR}_2 \end{array}$ möglich ist, wo-

bei R_1 und R_2 beliebige Radikale oder Molekularkomplexe bedeuten.

Demnach läßt sich unter Hinzuziehung der Liebermannschen Reaktion jede Nitrosoverbindung genau charakterisieren.

¹⁾ B. 19, 2994 (1886)

Bindungsart der Nitrogruppe	Reaktionen	
NO C R ₂	Unmittelbare quantitative N-Entwicklung	Liebermannsche Reaktion
R ₂	Mittelbare quantitative N-Entwicklung (nach Hinzufügen von Di-methylanilin)	Liebermannsche Reaktion
Salpetrissaureester, NO O Alkyl		
Nitrosamine, NO N R ₁	Keine N Entwicklung	Liebermannsche Reaktion
R ₂		
Echte Isositroverbindungen, R ₁	Keine N Entwicklung	Keine Liebermannsche Reaktion
HO N C R ₂		

Es mag erwähnt werden, daß es noch einer Überprüfung bedarf, ob gewisse der recht schwierig zugänglichen aliphatischen Nitroverbindungen sich diesem Schema anpassen

Berechnung der Analysen

Bedeutet

P die Prozente NO in der untersuchten Substanz,
V das abgelesene Volumen Stickstoff in Kubikzentimetern,
w die Summe der Tensionen von Benzol- und Wasserdampf in Millimetern für die Temperatur t (Tabelle S 681),
g das Gewicht der analysierten Substanz in Gramm, so ist

$$P = K \frac{V (b - w)}{g (1 + at)},$$

und die konstante Größe

$$K = \frac{3000 s}{760 \times 28},$$

wobei s das Gewicht von 1 cem Stickstoff bei 0° und 760 mm in Gramm ausgedrückt repräsentiert,

$$K = 0.00017709, \log K = 0.24821 - 4$$

Die Fehlergrenzen betragen bei in Eisessig löslichen Substanzen kaum mehr als 0.5 Proz von P. Nur bei in Eisessig unlöslichen Substanzen geht die Reaktion schließlich sehr langsam vor sich, weshalb ein Fehler bis 2 Proz beobachtet wurde.

Wahrscheinlich läßt sich derselbe noch durch Anwendung eines beträchtlichen Überschusses an Phenylhydrazin verkleinern.

b) Methode von Knecht und Eva Hibbeit

Die S 875 beschriebene Methode zur Bestimmung von Azokörpern läßt sich auch für die Bestimmung der Nitrosogruppe verwenden.

In den meisten Fällen läßt sich die Titration direkt ausführen, die Lösung soll dabei auf 40–50° erwärmt werden.

c) Methode von Grandmougin¹⁾

Die Reduktion der Nitrosokörper mittels Hydrosulfit gelingt gleichermaßen gut. Z. B. wird α -Nitroso- β -Naphthol in der nötigen Menge Alkali gelöst und die siedende Lösung mit Natriumhydrosulfit versetzt. Nach vollendeter Reduktion sauert man mit Essigsäure an, wobei sich die Amino- β -Naphtholsulfosäure abscheidet.

Über quantitative Reduktion von Nitrosothymolpharbstoffen mittels Zinnchlorür siehe Decker und Solonina, B 38, 66 (1905) — Verfahren von Kaufel S 923.

— — —

Zweiter Abschnitt

Isonitrosogruppe.

1. Qualitative Reaktionen

Die Isonitrosoverbindungen (Oxime) zeigen im allgemeinen je nach der Art der mit dem die NOH-Gruppe tragenden Kohlenstoffatome verbundenen Reste verschiedenartiges Verhalten.

Man kann sie, indem man sie von Aldehyden (Aldehydsäuren usw.) oder Ketonen (Ketonsäuren, Chinonen usw.) ableitet, als Aldoxime und Ketoxime²⁾ unterscheiden.



In jeder der beiden Gruppen hat man zahlreiche Fälle von Isomerie konstatiert, die wahrscheinlich in räumlicher Verschiedenheit (Hantzsch und Wiener) als in verschiedenartiger Konstitution der Isonitrosogruppe ihren Grund hat.

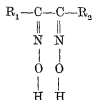
Bei Monoximen sind demnach — analog der Isomerie stereoisomerer Äthylenderivate — zwei Reihen von Derivaten

¹⁾ Siehe S 873.

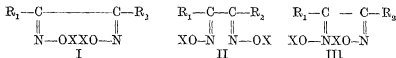
²⁾ v. Pechmann und Wehsarg nennen B 21, 2004 (1888) speziell die Monoxime der Diketone „Ketoxime“.



bei Dioximen der Form



dieserlei isomere Formen denkbar



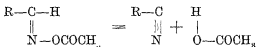
Nach Hantzsch unterscheidet man in dem ersten Falle Syn- und Anti-Formen, im letzteren Falle Syn- (I), Anti- (II) und Amphi- (III) Ketoxime

Bei den Monoximen wird bei der Auswahl der Präfixe der Grundsatz befolgt, daß das Präfix die räumliche Stellung des an den Stickstoff gebundenen Radikals zu dem unmittelbar nach dem Präfix genannten, an den Kohlenstoff gebundenen Reste angibt, wobei, falls eines der beiden Radikale R_1 und R_2 mit dem an Stickstoff gebundenen Radikal intramolekular zu reagieren vermag, als Syn-Verbindung jene bezeichnet wird, welche die beiden reaktionsfähigen Radikale genähert (maleinoid) enthält

Konfigurationsbestimmung bei den Aldoximen

Um bei den Aldoximen zu entscheiden, ob ein spezielles Derivat der Syn- oder der Antireihe angehört — Synderivate sind hier immer die dem Aldehydwasserstoff zugewandten Formen — untersucht man das Verhalten seines Acetylderivates gegen kohlensaures Alkali^{2) 3)}

Die Synaldoximacetate zerfallen dabei nach der Gleichung



unter Nitrilbildung, während die Anti-aldoximacetate zum freien Oxim verseift werden

¹⁾ Über eine dritte Form bei Aldoximen Beckmann, B 37, 3042 (1904) Beck und Hase, Ann 355, 29 (1907) — Haase, Diss., Leipzig 1907

²⁾ Gabriel, B 14, 2338 (1881) — Westenbeiger, B 16, 2991 (1883) Lech, B 17, 1571 (1894) — V Meyer und Warrington, B 20, 500 (1887) Hantzsch, B 25, 2164 (1892)

³⁾ Hantzsch, Z phys 13, 509 (1894) — Ley, Z phys 18, 376 (1895)

Darstellung der Oximacetate

Zur Acetylierung müssen die Oxime in reinster Form angewandt werden, als Krystallisationsmittel empfiehlt sich Benzol, bzw. Fällung der Benzollösung mit Ligroin.

Kleine Mengen (nicht über ein Gramm) des reinen Oxims werden fein gepulvert in möglichst wenig (einigen Tropfen) Essigsäureanhydrid, notigenfalls unter ganz gelindem Erwärmen, so lange eingetragen, bis sich nichts mehr löst und dann im Natriumkalkessiccator bis zum Festwerden stehen gelassen, eventuell in Eiswasser gegossen oder ins Kaltegemisch gestellt. Hierbei muß sich das Acetat rasch krystallinisch abscheiden, widrigenfalls die Operation meist mißglückt ist und bereits zum Säureanteil geführt hat. Vor allem hat man darauf zu achten, daß die Atmosphäre des Arbeitsraumes auch nicht Spuren von Säure- oder Halogendämpfen enthält. Die Reinigung der Acetate wird in der Regel am besten durch Ausfällen ihrer Benzollösung mit Petroläther erreicht. Man bewahrt sie über Phosphor-pentoxyd und Atzkalk im Essiccator auf. Durch Erwärmen mit Alkohol werden die Oximacetate meist schon verseift,¹⁾ das Dinitrosocumarindiacetat ließ sich aber aus Alkohol umkrystallisieren.²⁾

Synaldoxime werden schneller esterifiziert als Antaldoxime.³⁾

Bestimmung der Umwandlungsgeschwindigkeit der Synaldoximacetate in Nitrit und Essigsäure

Hantzsch, Z. phys. 13, 509 (1894)

Ley, Z. phys. 18, 376 (1895)

Kommt es nur auf einen qualitativen Versuch an, so kocht man das in absolutem Alkohol gelöste Acetat mit ein wenig Natriumacetallosung oder mit wässrigem Bicarbonat.

Viele Oximacetate werden auch schon beim bloßen Erwärmen mit Essigsäure gespalten.

Orthosubstituierte Aldoxime sind schwer acetylierbar, parasubstituierte dagegen am leichtesten in reine Acetyl-derivate überzuführen.

Leichter noch als durch Essigsäureanhydrid oder Eisessig werden die Synaldoxime durch Acetylchlorid in die Nitrite verwandelt.^{4,5)}

Ob die Syn- oder die Anti-Form eines Aldoxims die stabilere bzw. allein existenzfähige ist, hängt vom Charakter des Radikals R ab, welches mit dem Kohlenstoffatom des Aldehydrestes verbunden ist (siehe unten). Über Alkali- bzw. Säurestabilität der Aldoxime siehe S. 911, 912.

Synaldoximeessigsäure bildet ein Acetat, das weder durch Soda noch durch Natronlauge in Cyanessigsäure zu spalten ist, sondern einfach zur Aldoximsäure verseift wird.⁶⁾

¹⁾ Weiner und Detschelt, B. 88, 77 (1905)

²⁾ Hugo, Diss., Rostock, 1906, S. 23

³⁾ H. Goldschmidt, B. 37, 184 (1904)

⁴⁾ V. Meyer und Warrington, B. 19, 1613 (1886)

⁵⁾ Hantzsch, B. 25, 2179 (1892)

Die alkoholische Lösung der Synaldoxime gibt mit alkoholischer Eisenchloridlösung eine tief blutrote Färbung, die auf Zusatz von Spuren Säure verschwindet.

Alkoholische Kupferacetatlösung gibt eine gelbgrüne bis olivengrüne Färbung, beim Eindunsten dunkelrote oder dunkelgrüne Krusten. Spuren von Säure bingen auch diese Färbung zum Verschwinden.

Alkoholische Silbernitratlösung läßt weiße, kristallisierte Niederschläge der Formel 2 Oxim -1 AgNO₃ entstehen, ähnliche, ungefähr nach der Formel 1 Oxim $+1$ HgNO₃ zusammengesetzte Fällungen veranlaßt alkoholisches Mercuronitrat.

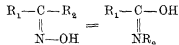
Die Antioxime zeigen diese Reaktionen nicht ¹⁾

Konfigurationsbestimmung bei Ketoximen, (Beckmannsche Umlagerung) ^{2) 3)}

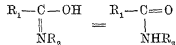
Die Ketoxime



werden unter dem Einflusse gewisser umlagernder Agenzien derart umgewandelt, daß die Hydroxylgruppe mit einem der beiden Radikale (und zwar natürlich mit demjenigen, zu dem sie in Synstellung steht) Platz tauscht.)



worauf dann Bindungswechsel eintritt, so daß das Oxim in ein Saureamid übergeht



Aus der Natur des bei der Verseifung dieses Saureamids entstehenden primären Amms kann man auf die Konfiguration des untersuchten Ketoxims schließen. Die stabile Form pflegt dabei in glatter Reaktion umgesetzt zu werden, während die labile infolge

¹⁾ Beck und Hase, Ann **855**, 29 (1907) — Über das analoge Verhalten der Synaldoxime siehe S. 903, 912

²⁾ B **20**, 500 (1887)

³⁾ Beckmann, B **19**, 988 (1886), **20**, 1507, 2580 (1887) — Mit Weyerhoff, Ann **252**, 1 (1889) — Mit Gunther, Ann **252**, 44 (1889) — Mit Koster, Ann **274**, 1 (1893) — B **22**, 443 (1889), **23**, 1000, 3319 (1890), **27**, 300 (1894) — Hantzsch, B **24**, 51, 4018 (1891) — Sluiter, Rec **24**, 372 (1905) — Bosshard, Diss, Zürich 1907

von der Umlagerung vorhergehender partieller Isomerisierung als Nebenprodukt auch das der stabilen Form entsprechende Amin liefert. Die Umlagerung wird zum Teile durch Arbeiten bei sehr niedriger Temperatur (bis -20° , Hantzsch) vermieden.

Umlagerung von Oxamen der Diktone Beckmann und Koster, Ann 274, 4 (1893)

Die Umlagerung der Oxime cyclischer Ketone durch Schwefelsäure und Eisessig führt zu den sogenannten Isoxamen (Lactamen), welche unter Ringspiessung in Amminosäuren übergeführt werden können¹⁾

Als umlagernde Medien werden hauptsächlich Phosphor-pentachlorid, konzentrierte Schwefelsäure, wasserfreie Salzsäure, Acetylchlorid, Eisessig und Essigsäureanhydrid, in seltenen Fällen auch Alkalien, verwendet.

Umlagerungen mittels Phosphor-pentachlorid Die stark verdünnte ätherische Lösung des betreffenden Oxims wird mit Phosphor-pentachlorid in kleinen Portionen unter Umschütteln und starker Kühlung versetzt, bis schließlich ein erheblicher Überschuß desselben am Boden bleibt. Die dekantirte Flüssigkeit wird zur Zersetzung des primär gebildeten Imidechlorids mit Eiswasser durchgeschüttelt und hinterläßt alsdann nach dem Trocknen mit Pottasche beim Verdampfen das entstandene substituierte Amid. Die hydrolytische Spaltung des letzteren wird durch Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure auf etwa 160° vollzogen.

Umlagerungen mittels konzentrierter Schwefelsäure²⁾ Dieselbe erfolgt durch einstündiges Erwärmen des Oxims mit 10 Teilen Schwefelsäure auf dem Wasserbade. Die erkaltete Lösung gießt man auf Eis.

Umlagerungen mittelst Salzsäure (sogenannter Beckmannscher Mischung) Die Substanz wird in ihrem 10fachen Gewichte Eisessig, welcher mit 20% Essigsäureanhydrid versetzt ist, gelöst, unter Kühlung trockenes Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet, dann die Flüssigkeit im Einschmelzrohr 3 Stunden lang auf 100° erhitzt, oder mehrere Tage stehen gelassen.

Umlagerung durch Acetylchlorid, Benzoylchlorid, Eisessig und Anhydrid ist im allgemeinen weniger glatt zu erzielen. Man erhitzt im Einschmelzrohr mehrere Stunden lang auf 100 bis 180° .

Umlagerung durch Benzolsulfosaurechlorid, Phthalylchlorid und Pikrylchlorid

Tiemann und Pinnow, B 24, 4162 (1891) — Beckmann, B 37, 4136 (1904)

¹⁾ Wallach, Ann 309, 5 (1896) 312, 173 (1900) — Mitt. Kgl. Ges. d. Gottingen 1904, 15 — Vgl. Bredt, Ann 289, 15 (1899) — Beckmann, Ann 289, 390 (1896)

²⁾ Siehe auch Wallach, Ann 312, 174 Ann (1900) — Slater, Rec 24 372 (1903)

Umlagerung durch Hydroxylaminchlorhydrat oder freies Hydroxylamin

Beckmann, B 20, 2584 (1887)

Auweis und v Meyenburg, B 24, 2370 (1891)

Davies und Feith, B 24, 2388 (1891)

Smith, B 24, 1662 (1891)

Thorp, B 26, 1261 (1893)

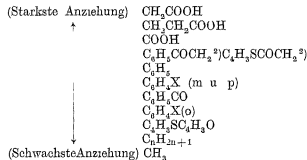
Posner, B 30, 1697 (1897)

Hans Meyer, M 20, 337 (1899)

Umlagerung durch Alkali oder Pyridin, bei Gegenwart von Benzolsulfosaurechlorid Tiemann und Pinnow, B 24, 4162 (1891), Posner a a O — Weiner und Piguet, B 37, 4295 (1904) — durch wässrige Salzsäure oder Schwefelsäure Thorp, Hans Meyer, a a O — Haimes, Ann 330, 190 (1903) (ungesättigte Ketone) — Boyschaid, Diss, Zürich 1907

Über die Wahrscheinlichkeit, mit der stereoisomere Oxime zu erwarten sind, hat hauptsächlich Hantzsch¹⁾ Betrachtungen angestellt

Man kann danach eine Skala der Wirksamkeit der Radikale R₁ und R₂ hinsichtlich ihrer Anziehung auf das Hydroxyl aufstellen und somit die Beständigkeit bzw. Existenzfähigkeit der beiden Stereoisomeren aus dem vereinten Einflusse dieser beiden Radikale ableiten



Die Rolle des Wasserstoffes (Aldoxime) ist eine wechselnde, die fetten Aldoxime³⁾, Thiophenaldoxim⁴⁾, Benzoylformoxim⁵⁾ u a sind ausschließlich als Synaldoxime bekannt, für die Oximidoessigsäure⁶⁾ und für die aromatischen Aldoxime ist die Antikongfiguration stets begünstigt bzw. einzig stabil

Die Beständigkeitsverhältnisse der Oxime werden natürlich auch durch Veränderungen der Isonitrosogruppe verändert Oxime, welche

¹⁾ B 25, 2164 (1892)

²⁾ Salviatori, Gazz 21, (2), 268 (1891)

³⁾ Dollfus, B 25, 1906 (1892)

⁴⁾ Hantzsch, B 24 47, 51 (1891)

⁵⁾ Soderbaum, B 24, 1318 (1891)

⁶⁾ Hantzsch und Molatti Z phys 11, 737 (1892)

in saurer Lösung, bzw. in Form „negativer“ Derivate (Sauresalze, Acetate) stabil sind, werden in alkoholischer Lösung resp. in Form von Metallsalzen mehr oder weniger labil

Über Säure- und Alkalistabilität stereoisomere Oxime
Abegg, B 32, 291 (1899) — Umwandlung durch das Licht

H Goldschmidt, B 37, 180 (1904) — Ciamician und Silber, Atti Lincei, [5], 12, II, 528 (1904) — Ciusa, Atti Lincei, [5], 15, II, 130, 721 (1906)

Von den α -Dioximen geben nur die Syn-Formen farbige Niederschläge mit Schwermetallsalzen (Tschugaeff¹⁾)

Das Hydroxyl der NOH-Gruppe kann nicht nur durch den Acetylrest, sondern auch durch andere Säurereste²⁾, durch Alkyl³⁾, Benzyl⁴⁾ usw. substituiert werden

Man acetyliert am besten in alkalischer Lösung nach der Lossen-Schotten-Baumannschen Methode (S 525)

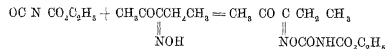
Phenylisocyanat⁵⁾ und Blausäure⁶⁾ werden direkt addiert (siehe auch S 641)

Einwirkung von Carboxathylisocyanat⁷⁾

Dieses Reagens wurde vorläufig erst an einem Beispiele erprobt, erscheint aber vielversprechend

3,2 g Isoutrosomethylpropylketon werden in Äther gelöst und mit 3,5 g Carboxathylisocyanat versetzt. Die Reaktion wird durch schwaches Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt. Sodann wird der Äther abgedunstet, wobei ein helles Öl zurückbleibt, das beim Verreiben mit Eiswasser krystallinisch erstarrt. Die Ausbeute beträgt etwa 6,2 g. Die Verbindung läßt sich aus Petroläther umkrystallisieren und bildet dann kleine Nadelchen. Zur Analyse wurde die Substanz über Phosphorpentoxyd im Vakuum getrocknet, da schon bloßes Stehen über Schwefelsäure genügt, sie zu zersetzen.

Im Capillarrohr erhitzt, zieht sich die Substanz zusammen und schmilzt unter Gasentwicklung bei 44–46°. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Essigester, Benzol, etwas schwieriger in Petroläther.



¹⁾ B 41, 1678 (1908) — Siehe auch Seite 693

²⁾ Wege, B 24, 3537 (1891) — Boische und Bothe, B 41, 1944 (1908) Benzoylierung

³⁾ Petraczek, B 16, 823 (1883) — Spiegler, M 5, 204 (1884) — Trapesonczjan, B 26, 1427 (1893)

⁴⁾ Janny, B 16, 170 (1883)

⁵⁾ Goldschmidt, B 22, 3101 (1889)

⁶⁾ Miller und Flochl, B 26, 1545 (1893) — Munch, B 29, 62 (1896)

⁷⁾ Siehe S 545

Einwirkung von Hydrazinhydrat Die Oximgruppe wird dabei durch die Hydrazidgruppe ersetzt Rothenburg, B 26, 2056 (1893) — Bollenbach, Diss, Heidelberg 1902 — Curtius, J pr (2) 76, 233 (1907)

Einwirkung von Phenylhydrazin¹⁾ Dieselbe führt zur Verdrängung des Isonitrosorestes und zur Hydrazonbildung Man kann in vielen Fällen diese Reaktion zur Unterscheidung der Nitroso- und der Isonitrosogruppe verwenden

Man erhöht zur Ausführung der Reaktion das Oxim in alkoholischer Lösung mit freiem Phenylhydrazin am Rückflußkühler, eventuell auch ohne Lösungsmittel bis auf 150°

Die Reduktion der Oxime führt zu den entsprechenden primären Aminen (Goldschmidt²⁾ Im allgemeinen sind die Oxime gegen alkalische Reduktionsmittel beständig, doch gelingt meist die Reduktion des in absolutem Alkohol³⁾ gelösten Oxims mit metallischem Natrium Das Benzildioxim⁴⁾ kann nur auf diese Weise in Diphenyläthylendiamin übergeführt werden⁵⁾ Das häufigst angewandte Reduktionsmittel ist Natriumamalgam und Eisessig⁶⁾

Mit Zinkstaub und Eisessig hat Wallach⁶⁾ das Nitrosopinen zu Phenylamin reduziert Mit Zinn und Salzsäure lassen sich die α -Isonitrososäuren und auch solche Körper in Ammonoderivate überführen, welche wie das Isatoxim Hydroxyl und Oximid an benachbarten Kohlenstoffatomen enthalten⁷⁾ Auch elektrolytisch, an einer Bleikathode in 60proz Schwefelsäure läßt sich die Reaktion durchführen,⁸⁾ ebenso mit Aluminiumamalgam in atheischer Lösung⁹⁾

¹⁾ Just, B 19 1205 (1886) — v Pechmann, B 20, 2543 (1887) — Cammermeyer und Zanetti, B 22, 1069 (1889), 28, 1784 (1890) — Minunni und Caberti, Gazz 21, 130 (1891) — Minunni und Coiselli, Gazz 22, (2), 149 (1892) — Auwers und Siegfried, B 25, 2598 (1892) — Minunni und Ortoleva, Gazz 22 (2), 183 (1892) — Auwers, B 26, 790 (1893) — Kolb, Ann 291, 288 (1896) — Minunni, Gazz 29, (2), 397 (1899) — Zink, M 22, 831 (1901) — Fulda, M 23, 907 (1902) — Meister, B 40 3436 (1907)

²⁾ B 19, 1854 (1886), 20, 728 (1887) — Kohn, M 23, 15 (1902) — Willstätter und Heubner, B 40, 3872 (1907)

³⁾ Anwendung von Amylalkohol Pauly Ann 322, 120 (1902)

⁴⁾ Feist, B 27, 214 (1894)

⁵⁾ Diese Methode wird in neuerer Zeit viel benutzt Angeli, B 23, 1358 (1890) — Kerp und Müller, Ann 299, 221 (1897) — Harries, B 34, 300 (1901) — Kohn, M 23, 14 (1902) — Knochenangel und Schwartz, B 39, 3450 (1906) — Skita, B 40, 4167 (1907) — Senninger und Hoffmann, B 40, 3527 (1907) — Monosson, Diss, Berlin 1907, S 28 — Rabe, Ann 360, 286 (1908) — Kohn und Morgenstern, M 29, 320 (1908)

⁶⁾ Ann 268, 199 (1886) — Fianzen, B 38, 1415 (1905) — Harries und Johnson, B 38, 1834 (1905) — Schmidt und Stutzel, B 41, 1246 (1908) — Siehe dagegen Harries und Majima, B 41, 2523 (1908) Carvenon oxim gibt Carvenylamin

⁷⁾ Giandmougin und Michel, B 25, 974 (1892)

⁸⁾ D R P 166267 (1906)

⁹⁾ Harries und Majima, B 41, 2525 (1908)

Körper, bei denen sich in α -Stellung zur NOH-Gruppe Keton-carbonyl befindet (Isonitrosoacetone, Isonitrosoacetessigester usw.), werden bei der Reduktion meist in Ketone übergeführt,^{1) 2)} wenn man in alkalischer Lösung arbeitet, in saurer Lösung entstehen Salze der normalen Aminokörper, die aber äußerst leicht durch Alkalien in Ketone übergehen^{3) 4)} Am aromatischen Kern sitzende NOH-Gruppen lassen sich immer glatt zur primären Aminogruppe reduzieren⁵⁾

Die Liebermannsche Reaktion zeigen die Isonitrosoverbindungen der Fettreihe nicht,⁶⁾ wohl aber die Nitrosamine und die meisten aromatischen Isonitrosokörper

Über Hydroxamsäuren S 671, 672

Nachweis von Hydroxylamin nach Bambeiger⁷⁾ Die zu prüfende (meist mineral-saure) Lösung wird mit überschüssigem Natriumacetat vermischt und mit einer Spur Benzoylchlorid, das man zweckmäßig mit einem feinen Glasstabe einführt, bis zum Verschwinden des stechenden Geruches, d. h. etwa eine Minute, geschüttelt, darauf setzt man etwas, nicht zu viel, verdünnte Salzsäure und einige Tropfen Ferrichloridlösung hinzu. Enthielt die Flüssigkeit Hydroxylamin, so erscheint eine violette Färbung von entstandener Benzhydroxamsäure, besonders deutlich erkennbar, wenn man durch den Inhalt des Reagensglases von oben nach unten auf eine weiße Folie hinabsieht

Ein negatives Ergebnis spricht nicht unbedingt für die Abwesenheit von Hydroxylamin, da durch Anwesenheit gewisser Substanzen (Anilin) die Reaktion verhindert werden kann

2 Quantitative Bestimmung der Isonitrosogruppe; S 685 und 923.

¹⁾ V Meyer, B 15, 1047 (1882) — Ceresole und Koeckert, B 17, 519 (1884)

²⁾ Treadwell, B 14, 1401 (1881) — Wiegel, B 15, 1051 (1882) — V Meyer und Braun, B 21, 19 (1888) — Auwers und V Meyer, B 21, 1269, 3525 (1888) — Goldschmidt und Polonowska, B 21, 489 (1888) Thal, B 25, 1722 (1892)

³⁾ Kolb, Ann 291, 293 (1896)

⁴⁾ Gabriel und Pankus, B 26, 2197 (1893), 27, 1037 (1894) — Gabriel und Posner, B 27, 1140 (1894)

⁵⁾ Grandmougin und Michel, B 25, 974 (1892)

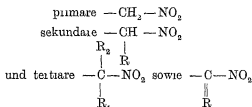
⁶⁾ V Meyer und Jannv, B 15, 1529 (1882)

⁷⁾ B 82 1505 (1899) — Meister, B 40, 3446 (1907)

Dritter Abschnitt

Nitrogruppe.¹⁾**1 Qualitative Reaktionen**

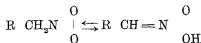
Man kann unter den Nitroverbindungen



unterschieden

Nitrokörper und Isonitroverbindungen²⁾³⁾

Die neutralen, indifferenten, primären und sekundären echten Nitrokörper gehen durch Alkalien in Salze des Isonitrokörpers über, welche das Metall an Sauerstoff gebunden haben, durch Mineralsäuren werden aus ihnen die freien Isonitrokörper erhalten, echte Säuren, die aber leicht wieder in die wahren Nitrokörper rückverwandelt werden



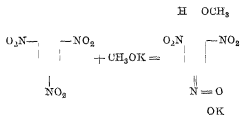
Ähnlich können auch gewisse Dinitio- und die symmetrischen Trinitroverbindungen der aromatischen Reihe reagieren,⁴⁾ indem sie unter Addition von Natriumhydroxyd oder Alkoholat in die intensiv roten Salze der Nitrosäuren oder Nitroestersäuren übergehen

¹⁾ Konstitution Bruhl, Z phys 25, 629 (1898) und die beiden folgenden Anmerkungen

²⁾ Nef, Ann 280, 266 (1894) — Holleman, Rec 14, 129 (1895), 15, 362 (1896), 16, 102 (1897) — Hantzsch und Schultze, B 29, 699, 2251 (1896) — Konowalow, B 29, 2196 (1896) — Hantzsch, B 32, 575 (1899) — Hantzsch und Veit, B 32, 607 (1899) — Lucas, B 32, 600 (1899) — Hantzsch und Rinckenberger, B 32, 628 (1899) — Flurscheim, J pr (2), 66, 10, 328 (1902)

³⁾ Hantzsch u Kissel, B 32, 1337 (1899) — Meisenheimer, Ann 323, 219 (1902)

⁴⁾ V Meyer, B 27, 3154 (1894) — Lobry de Bruyn Rec 14, 89, 151 (1895) — Lorin und Jackson, Am 20, 444 (1896) — Hantzsch und Kissel, B 32, 1337 (1899) — Meisenheimer, Ann 323, 219 (1902) — B 36, 434 (1903) — Schwarz, Diss, Berlin 1905 — Meisenheimer und Schwarz, B 39, 2543 (1906)



Alle typischen Reaktionen der Nitrokorper, welche auf der sogenannten Beweglichkeit von der NO_2 -Gruppe benachbarten Wasserstoffatomen beruhen, kommen tatsachlich den Isonitrokorpern zu.

Es sind das die folgenden, zur Charakterisierung der primaren und sekundaren Verbindungen geeigneten Reaktionen.

1 Verhalten gegen Brom (oder Chlor) ¹⁾

Beim Behandeln mit Alkalien und Brom (Chlor) entstehen Substitutionsprodukte der Nitrocarbone das Produkt eines sekundaren Nitrokorper ist ein indifferenten Korper, das des primaren eine starke Saure, die ein weiteres Halogenatom aufzunehmen imstande ist.

Tertiare Nitrokorper geben natuerlich kein Bromderivat.

Man arbeitet nach Scholl am besten bei Ausschluss von Wasser.

Beispiel Darstellung von Monobromnitromethan

Das durch Vermischen der Losungen von 10 g Nitromethan in 50 g absolutem Alkohol und von 3.5 g Natrium in 70 g absolutem Alkohol erhaltene, mit Ather gewaschene und getrocknete, Krystall alkohol haltende Natriumisonitromethan wird auf Fliesspapier zu einem Pulver zerdruekt und nun allmahlich unter Eiskuhlung in eine Losung von 22 g Brom in 100 g Schwefelkohlenstoff eingetragen, das ausgeschiedene Bromnatrium durch Wasserzusatz gelost, uberschussiges Brom durch schweflige Saure entfernt, die Schichten im Scheidetrichter getrennt und der Schwefelkohlenstoff abdestilliert. Das zuruckbleibende Bromnitromethan ist dann schon fast rein.

Zur Darstellung des Dibromnitromethans werden 20 g Monobromnitromethan in 50 g Alkohol gelost und mit 1.6 g Natrium in 32 g Alkohol versetzt. Das ausgeschiedene Salz wird wie oben angegeben mit 9.2 g Brom in 50 g Schwefelkohlenstoff behandelt und das Endprodukt fraktioniert.

¹⁾ V. Meyer, B 7, 1313 (1874) — V. Meyer und Tscherniak, Ann 180, 114 (1875) — Tscherniak, B 8, 608 (1875) — Ann 180, 128 (1875) — Ter Meer, Ann 181, 15 (1876) — Zublin, B 10, 2085 (1877) — Konowalow, Russ 25, 483 (1893) — Scholl, B 20, 1824 (1896) — Henry, Bull. Ac. roy. Belg. (3), 34, 547 (1898) — Pauwels, Bull. Ac. roy. Belg. (3), 34, 643 (1898) — Scholl u. Brenneisen, B 31, 640 (1898) — Worstell, Am 21, 224 (1899).

2 Einwirkung von salpetriger Säure

Aus primären Nitrokörpern entstehen nach dem Versetzen mit Lauge (Isomerisation) und Alkalinitrit auf Schwefelsäurezusatz die farblosen Nitrosäuren



welche intensiv blutrot gefärbte Alkalisalze geben, Erythronitrolate¹⁾



Manchmal kann die Reaktion nur in wässriger Acetonlösung ausgeführt werden²⁾

Sekundäre Nitrokörper geben nach der Isomerisation mit naszierender salpetriger Säure die sogenannten Pseudonitrole, welche wahre Nitrosoverbindungen sind und dementsprechend in geschmolzenem oder gelöstem Zustande blaue oder blaugraue Färbung zeigen (Piloty³⁾)

Darstellung von Pseudonitrolen aus den Ketoximen

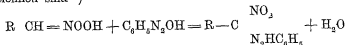
Scholl, B 21, 508 (1888)

Born, B 29, 93 (1896)

Tertiäre Nitrokörper reagieren nicht mit salpetriger Säure über die Salpetersäurereaktion siehe auch S 448 und 452

3 Kuppelung mit Diazoniumsalzen (Phenyldiazoniumsulfat)

Hierbei entstehen aus den primären Nitrokörpern nach den Untersuchungen von V Meyer und seinen Schülern⁴⁾ die sogenannten „Nitroazoparaffine“, welche richtiger als „Nitroaldehydazone“ zu bezeichnen sind⁵⁾



¹⁾ Graul und Hantzsch, B 31, 2851 (1898) — Meister, B 40, 3436, 3444 (1907)

²⁾ Meister, B 40, 3446, 3447 (1907)

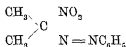
³⁾ B 31, 452 (1898)

⁴⁾ V Meyer und Ambuhl, B 8, 751, 1073 (1875) — Fiesco, B 8, 1078 (1875)

⁵⁾ Barbieri, B 9, 386 (1876) — Halbmänn, B 9, 389 (1876) — Wald, B 9, 393 (1876) — V Meyer, B 9, 384 (1876) — B 21, 11 (1888) — Askenasy und V Meyer, B 25, 1704 (1892) — Keppler und V Meyer, B 25, 1712 (1892) — Russanow, B 25, 2637 (1892) — v Pechmann, B 25, 3197 (1892) — Duden, B 26, 3010 (1893) — Holleman, Rec 13, 408 (1894) — Konowalow, B 27, 155 (1894) — Bamberger, B 31, 2626 (1898) — Hantzsch und Kissel, B 32, 3146 (1899) — Bamberger, Schmidt und Leviastein, B 33, 2043 (1900) — Meister, B 40, 3436 (1907) — Steinkopf und Bohrmann, B 41, 1045 (1903)

In atheischer Lösung oder Suspension geben alle Isonitrokorper mit trockener Salzsäure oder Acetylchlorid eine namentlich beim Erwärmen hervortretende himmelblaue Färbung (Hantzsch und Schultze¹⁾)

Diese Körper sind in wässrigen Laugen mit roter Farbe löslich, leiten aber selbst den Strom nicht (Pseudosäuren). Mit konzentrierter Schwefelsäure geben sie eine der Bulowschen ähnliche Reaktion. Die Abkömmlinge der sekundären Nitrokorper sind als Azokörper zu betrachten, z. B.



4 Reaktion von Konowalow²⁾ Durch Schütteln und Erwärmen mit wenig konzentrierter Kalilauge wird der Nitrokörper in sein Kaliumsalz verwandelt, das in Wasser gelöst und mit Äther übersättigt wird. Tropft man nun Eisenchlorid zu und schüttelt, so färbt sich bei Gegenwart einer primären oder sekundären Nitroverbindung der Äther rot bis rotbraun.

5 Alle aromatischen Nitrokorper, welche in Orthostellung die Gruppe $-\text{CH}<$ enthalten, sind lichtempfindlich³⁾

6 Weitere Reaktionen der Nitrokorper

Picobisch, J. p. (2), 7, 480 (1893), 8, 316 (1874)

V. Meyer und Locher, Ann. 180, 163 (1875)

Nef, Ann. 280, 267 (1894)

Traube, Ann. 300, 95, 106 (1898)

Scholl, B. 34, 862 (1901)

Über Nitramine R-NH-NO_2 und Nitrimine $\text{R}_2\text{N-NO}_2$ siehe Thiele und Lachmann, Ann. 288, 269 (1895) — Scholl, B. 37, 4430 (1904) — Ann. 338, 23 (1905), 345, 363 (1906)

2 Quantitative Bestimmung der Nitrogruppe

A. Methode von H. Limpicht⁴⁾

Wird eine gewogene Menge einer aromatischen Nitroverbindung mit einem bestimmten Volumen Zinnchlorurlösung von bekanntem

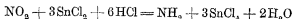
¹⁾ B. 29, 2252 (1896)

²⁾ Konowalow, B. 28, 1851 (1895) — Bamberger und Demuth, B. 35, 1793 (1902) — Meister, B. 40, 3442 (1907) — Steinkopf und Bohrmann, B. 41, 1045 (1908) — Ahrens und Mozdzenski, Z. ang. 21, 1411 (1908)

³⁾ Sachs und Hilpert, B. 37, 3425 (1904)

⁴⁾ B. 11, 35 (1878) — Claus und Glassner, B. 14, 778 (1881) — Spindler, Ann. 224, 288 (1884) — Young und Swain haben diese Methode neu „entdeckt“ Am. Soc. 19, 812 (1897) — Altmann, J. pr. (2), 68, 370

Gehalte erwärmt, so erfolgt die Umwandlung von NO_2 in NH_3 nach der Gleichung



und aus der nicht verbrauchten Zinnchlorurlosung, deren Menge durch Titrieren zu bestimmen ist, läßt sich dann der Gehalt an NO_2 in der Nitroverbindung bestimmen.

Zum Titrieren der Zinnchlorurlosung wird am besten nach Jenssen¹⁾ Jodlösung, eventuell Chamaleonlösung angewandt.

Erforderliche Reagenzien

1 Zinnchlorurlosung Etwa 150 g Zinn lost man in konzentrierter Salzsäure auf, gießt die Lösung klar ab vom Bodensatz und verdünnt sie nach Zusatz von etwa 50 ccm konzentrierter Salzsäure auf einen Liter.

2 Sodaauslösung 90 g wasserfreie Soda und 120 g Seignettesalz lost man zu einem Liter.

3 Jodlösung 127 g Jod werden unter Anwendung von Jodkalium zu einem Liter gelöst. Von dieser $\frac{1}{10}$ -Jodlösung entspricht

$$1 \text{ ccm} = 0.0059 \text{ g Sn} = 0.0007655 \text{ g NO}_2$$

4 Starklösung Dieselbe muß verdünnt und filtriert sein.

5 Chamaleonlösung Dieselbe kann statt der Jodlösung dienen. Sie soll $\frac{1}{10}$ sein. Ihr Titer muß auf Eisen gestellt werden.

Ausführung der Bestimmung.

1 Verfahren bei nicht flüchtigen Verbindungen.

Nach der Titrierstellung der Zinnchlorurlosung werden ca 0.2 g der zu analysierenden Nitroverbindung abgewogen und in einem mit eingeebnetem Glasstopfen verschließbaren 100 ccm-Fläschchen mit 10 ccm der Zinnchlorurlosung übergossen und mindestens eine halbe Stunde erwärmt. Nach dem Erkalten füllt man das Fläschchen bis zur Marke, schüttelt um und hebt zur Analyse von der so verdünnten Lösung 10 ccm mit der Pipette heraus.

Diese werden in einem Becherglase mit etwas Wasser verdünnt, dann mit der Sodaauslösung bis zur vollständigen Auflösung des zuerst entstandenen Niederschlages vermischt und nach dem Verdünnen mit etwas Wasser und nach Zugabe von Starklösung bis zum Eintreten einer bleibenden Violettfärbung mit der $\frac{1}{10}$ -Jodlösung aus einer Bürette versetzt.

(1901) — Schmidt und Junghans, B 37, 3575, Ann (1904) — Goldschmidt u. Ingebrechtsen, Z phys 48, 435 (1904) — Martinsen, Z phys 50, 390 (1904) — Einar Sunde, Diss., Freiburg 1906.

¹⁾ J pr (1) 78, 193 (1859)

Die Berechnung der Analyse erfolgt dann leicht nach der Gleichung

$$\text{NO}_2 = (a - b) \cdot 0.007655 \text{ g,}$$

wobei

a die Anzahl Kubikzentimeter der Jodlösung, welche 1 cem der Zinnchloridlösung verbraucht,

b die Menge Jodlösung in Kubikzentimetern, welche zum Titrieren des bei der Reduktion der Nitroverbindung nicht verbrauchten Zinnchlorids nötig war,

0.007655, die einem Kubikzentimeter Jodlösung äquivalente Menge NO_2 in Gramm bedeutet

2 Modifikation des Verfahrens für flüchtige Verbindungen

Bei flüchtigen Nitroverbindungen wird die zu analysierende Substanz in einem Reagensröhrchen von ca 30 mm Länge und 8 mm Weite, welches mit einem Kork verschlossen ist, abgewogen und darauf das Röhrchen nach Entfernen des Korkes in ein Einschmelzrohr von 13—15 mm Weite und 20 cm Länge hineinfallen gelassen. Nachdem noch 10 cem der titrierten Zinnchloridlösung aus einer Pipette hinzugegeben sind und das offene Ende des größeren Rohres vor der Lampe zugeschmolzen

Da das Rohr später kaum einen Druck auszuhalten hat, kann es aus dünnem, leicht schmelzbarem Glase bestehen

Man erhitzt in einem Wasserbade, wobei von Zeit zu Zeit umgeschüttelt wird, um die in dem leeren Teile des Rohres abgesetzte Nitroverbindung mit dem Zinnchlorid in Berührung zu bringen

Nach beendeter Reduktion — 1 bis 2 Stunden — läßt man erkalten, öffnet das eine Ende des Rohres, bringt den Inhalt quantitativ in ein 100 cem-Fläschchen und füllt das Fläschchen bis zur Marke mit dem Wasser, mit welchem das Rohr ausgespült wird

Von diesen 100 cem werden nach dem Umschütteln mit einer Pipette 10 cem herausgenommen und in ihnen, wie schon früher beschrieben, das Zinnchlorid bestimmt

Diese Modifikation des Verfahrens empfiehlt sich auch für nicht flüchtige Substanzen, bei denen man beim Erhitzen im verdampften Kolbchen oft zu niedrige Resultate erhält

Nicht alle Substanzen lassen sich mit Jodlösung titrieren, so besonders nicht die Nitrophenole und Naphthole, da sich bei denselben die Flüssigkeit während der Reaktion stark färbt, und somit eine Endreaktion nicht erkennen läßt. In solchen Fällen kann man entweder direkt titrieren — wobei man den Titer der Zinnlösung auf Chamäleon stellen muß — oder man kocht das Reaktionsgemisch mit Eisenchlorid und bestimmt das gebildete Ferrisalz mittels der Permanganatlösung

Bei Pikrinsäure, Nitronaphthalin und solchen Verbindungen, in

denen sich außer der NO_2 Gruppe noch andere, leicht reduzierbare Elemente¹⁾ oder Atomgruppen befinden, versagt die Methode

Spindler²⁾ empfiehlt, statt das Zinn in Salzsäure zu lösen, eine Reduktionsflüssigkeit aus einem Gewichtsteil umkrystallisierten Zinnchlorürs und einem Volumteil reiner Salzsäure anzuwenden. Bei leicht reduzierbaren Substanzen benutzt er eine schwächere Lösung (290 g Zinnchlorür und 700 ccm 25proz. Salzsäure)

B. Methode von G. Green und Andie R. Wahl.³⁾

Diese Methode besteht darin, die Substanz mit einem gewogenen Überschuß von Zinkstaub von bekanntem Gehalte zusammen mit Salmiak zu reduzieren und das übriggebliebene metallische Zink mit Ferrisulfat und Permanganat nach der von Wahl⁴⁾ vorgeschlagenen Zinkstaubbestimmungsmethode zu titrieren

Das Verfahren ist folgendes

2 g (oder mehr) Salmiak und etwas Wasser werden in eine kleine, mit Gummistopfen und Bunsenventil versehene Flasche gegeben, dann setzt man eine abgewogene Menge Zinkstaub, etwa 4 g (86proz.), dessen Gehalt vorher nach Wahls Methode bestimmt wurde, und 3—4 g der Nitroverbindung hinzu, schließt die Flasche und schüttelt kalt etwa eine halbe Stunde lang, erwärmt dann bis zum Sieden und kocht bis zur vollendeten Reduktion

Die Flüssigkeit gießt man nach dem Absetzen von übriggebliebenem Zink und Zinkoxyd ab und wäscht letztere durch Dekantieren aus. Darauf setzt man 10 g Ferrisulfat und etwas Wasser zum Rückstande, die Mischung erwärmt sich und das übriggebliebene metallische Zink löst sich unter gleichzeitiger Umwandlung eines Teiles des Ferrisulfates in Ferrosulfat auf. Nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure füllt man mit Wasser auf 500 ccm auf und titriert einen Teil der Lösung mit $\frac{n}{10}$ -Kaliumpermanganatlösung. Durch Subtraktion des im Rückstande gefundenen Zinks von dem angewandten erhält man die zur Reduktion gebrauchte Zinkmenge

Weitbestimmung des Zinkstaubs. Ein halbes Gramm Zinkstaub wird in 25 ccm Wasser suspendiert und dazu 7 g festes Ferrisulfat gegeben. Das Zink wird unter Umschütteln in Lösung gebracht und nach einer Viertelstunde 25 ccm konzentrierte Schwefelsäure zugesetzt, mit Wasser auf 250 ccm verdünnt und davon 50 ccm mit Permanganat titriert

Zur Darstellung des Ferrisulfates löst man 500 g Eisenvitriol in möglichst wenig Wasser und setzt 100 g Schwefelsäure und 210 g Salpetersäure von 60 Proz hinzu, dampft zur Trockne, verreibt

¹⁾ Hierzu können auch unter Umständen die Halogene gehören, Schmidt und Ladner, B 37, 3575 (1904)

²⁾ Ann 224, 201 (1884)

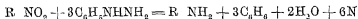
³⁾ B 31, 1080 (1898)

⁴⁾ Chem Ind 1897, 15

die gepulverte Masse mit Alkohol und wäscht damit alle Säure aus. Dann trocknet man abemals.

C. Methode von Walther.¹⁾

Dieselbe beruht auf der reduzierenden Wirkung des Phenylhydrazins, welches aromatische Nitrokorper nach der Gleichung



unter Stickstoffentwicklung in die Amine verwandelt.

Man arbeitet in passenden Autoklaven (Pfungtsche Rohre) und mißt den entwickelten Stickstoff.

D. Verfahren von Gattermann.

Wenn die angeführten Methoden im Stiche lassen, muß man den Aminokörper aus dem Nitroprodukte darzustellen trachten und, wie weiter oben²⁾ angegeben, auf Aminogruppen prüfen.

So kann man z. B. nach Gattermann³⁾ aus Metanitrobenzaldehyd in einer einzigen Operation Metachlorbenzaldehyd darstellen, indem man den Nitrokörper mit der sechsfachen Menge konzentrierter Salzsäure und $4\frac{1}{2}$ Teilen Zinnchlorür reduziert, ohne das Zinn zu fallen mit der berechneten Menge Nitrit diazotiert, und das gleiche Gewicht Kupferpulver einträgt.

E. Methode von Knecht und Hibbert⁴⁾

Wie bei den Azokörpern (S. 875) verläuft auch bei den Nitrokörpern die Reduktion zu primären Aminen in saurer Lösung mittels Titantrichlorid glatt und quantitativ, dabei treten auf eine Nitrogruppe sechs Moleküle des Trichlors in Reaktion. Obschon einige Nitrokörper intensiv gefärbt sind, können dieselben bei der Titrierung nicht als eigene Indikatoren dienen, da die Farbe vor Vollendung der Reduktion verschwindet. Infolgedessen muß für diese Bestimmungen die indukte Methode angewendet werden.

Zur Bestimmung von wasserunlöslichen Nitrokörpern hat Hans Meyer⁵⁾ das Arbeiten in alkoholischer Lösung empfohlen.

Knecht und Hibbert⁶⁾ gehen gleichermaßen so vor, daß ein bestimmtes Gewicht des Nitrokörpers in Alkohol gelöst und langsam in ein bekanntes Volumen eingestellter heißer Titantrichloridlösung eingetragen wird. Das Gemenge wird dann während fünf Minuten im Kohlendioxidstrome gekocht, sodann abgekühlt, und der Überschuß an Titanlösung mittels eingestellter Eisenaunlösung

¹⁾ J. pr. (2), 53, 436 (1896) — Siehe dazu S. 904.

²⁾ S. 751 ff.

³⁾ B. 23, 1222 (1890) — Siehe Erdmann, Ann. 272, 141 (1893).

⁴⁾ B. 36, 166, 1554 (1903), 35, 3318 (1905), 39, 3182 (1906), 40, 3820 (1907) — Sinnat, Journ. of Gas Lighting 18, 288 (1905) — Proc. 21, 297 (1905).

⁵⁾ Festschrift f. Adolf Lieben 469 (1906) — Ann. 351, 269 (1907).

⁶⁾ B. 40, 3819 (1907) — Lotte Weil, M. 29, 901 (1908).

zurücktitriert. Es empfiehlt sich, zu diesen Bestimmungen einen erheblichen Überschuß an Titanlösung zu verwenden. Da in der Regel beträchtliche Mengen Alkohol zur Lösung des Nitrokörpers nötig sind, und diese Flüssigkeit größere Mengen Sauerstoff in Lösung hält, so muß bei jeder genauen Bestimmung ein Kontrollversuch ausgeführt werden, um den daraus resultierenden Fehler zu eliminieren. Trimetikresol und Trimetroxylenol setzen der vollständigen Reduktion, wohl aus sterischen Gründen, einen, immerhin überwindlichen, Widerstand entgegen.

Will man nicht in stark mineralischer Lösung arbeiten, so setzt man genügende Mengen von weinsaurem Kalium zu ¹⁾

Beispiel: 0.1 g Metadinitrobenzol wurden in 100 ccm Alkohol kalt gelöst. Von dieser Lösung wurden 25 ccm zu einer heißen Lösung von 50 ccm Titantrichlorid (1 ccm = 0.004219 g Fe) und 50 ccm konzentrierter Salzsäure gegeben, 5 Minuten im Kohlendioxidstrome gekocht, und unter Zusatz von Rhodankalium mittels Eisenaalan zurücktitriert. Der Überschuß an Titanchlorid wurde zu 25.29 ccm befunden, so daß $50 - 25.29 = 24.41$ ccm für die Reaktion verbraucht wurden. Von dieser Ziffer ist die Menge Titanchlorid, die nach dem Kontrollversuche von 25 ccm des Alkohols und 25 ccm der Salzsäure verbraucht wurden, und welche 0.98 ccm der Salzsäure ausmachte, in Abzug zu bringen.

Zur eigentlichen Reaktion wurden daher 23.73 ccm Titanchlorid verwendet, und da 168 g Dinitrobenzol 672 g Eisen entsprechen, so ergibt sich ein Gehalt an Dinitrobenzol von 100.11 Prozent.

F. Methode von Kaufler ²⁾

Dieses Verfahren, welches ganz allgemein für die Bestimmung reduzierbarer Gruppen (NO_2 -, NO -, NOH -) und Doppelbindungen anwendbar ist, hat Gnehm speziell auch für die quantitative Bestimmung von Nitrogruppen erweitert.

Der Körper wird mit Salzsäure und Zinn, dessen Reduktionswert vorher genau bestimmt worden war, und das in solchem Überschuß angewendet wird, daß nur die Gleichung



realisiert wird, reduziert. Zur leichteren Lösung des Zinns wird bei allen Versuchen die gleiche Menge einer ganz verdünnten Platinchloridlösung zugegeben. Aus der Differenz der bei der Titrestellung gemessenen Wasserstoffmenge und der beim Reduktionsversuch entwickelten Wasserstoffmenge wird der zur Reduktion des Körpers verbrauchte Wasserstoff ermittelt. Der Apparat, der zu diesen Versuchen dient, sei in folgendem skizziert (Fig. 231) und die Ausführung der Operation kurz beschrieben.

¹⁾ Knecht, Soc. Dyers and Col. 1906, 111 (Triphenylmethanfarbstoffe).

²⁾ Privatmitteilung — Schindler, Diss., Zürich 1906, S. 18, — Gnehm, J. pr. (2) 76, 412 (1907).

Aus dem ganzen Apparate wird zunächst mit luftfreiem Kohlendioxyd die Luft verdrängt und dann durch die Fallvorrichtung die Substanz und nach ihrer Auflösung das Zinn in das mit 20 cem 15—20proz Salzsäure und 1 cem der ganz verdünnten Platinchlorid-lösung beschickte Kolben einfallen gelassen. Der nicht verbrauchte

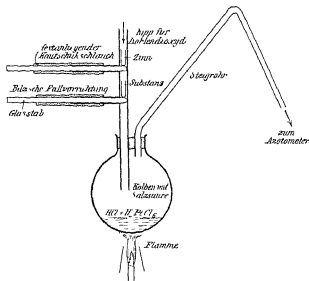


Fig. 231

Wasserstoff geht in das Azotometer, das mit 40proz Kalilauge beschickt ist. Zum Schlusse wird mit Kohlendioxyd nachgespült.

Dauer des ganzen Versuches ca. zwei Stunden.

Die Anwendbarkeit der Methode ist an die Löslichkeit der Substanz in Salzsäure von 15—20 Proz. oder in Essigsäure genügender Stärke gebunden.

Vierter Abschnitt

Jodoso- und Jodo-Gruppe.

1 Qualitative Reaktionen ¹⁾

Die Jodosoverbindungen sind mit wenigen Ausnahmen (o-Jodosobenzoësäure) gelbe amorphe Substanzen, die sich leicht (beim Erhitzen oder längeren Aufbewahren) in Jodide und Jodover-

¹⁾ Willgerodt, J. pr. (2), 33, 154 (1880), 49, 400 (1894) — B 25, 3494 (1892), 26, 357, 1307, 1632, 1802, 1947 (1893), 27, 590, 1790, 1820, 1903, 2328 (1894), 29, 1508 (1896), 31, 915 (1898), 33, 841, 853 (1900) — D R P

bindungen umsetzen. Sie scheiden aus Jodkaliumlösung Jod ab. Sie besitzen basischen Charakter und bilden gut krystallisierende Salze, welche von den hypothetischen Hydroxyden $RJ < \begin{smallmatrix} OH \\ OH \end{smallmatrix}$ ableitbar sind.

Die Jodverbindungen sind krystallisierbar, farblos, beim Erhitzen explosiv und haben keinen basischen, vielmehr Superoxydcharakter.

Die Jodoniumbasen $\begin{smallmatrix} Ar \\ Al \end{smallmatrix} > J - OH$ sind in Wasser leicht lösliche, stark alkalische Körper, welche in ihrem Verhalten vollkommene Analogie mit den Ammonium- (Sulfonium, Amonium) Basen zeigen.

2 Quantitative Bestimmung der Jodogruppe (JO_2) und der Jodosogruppe (JO)

Jodverbindungen sowie Jodosverbindungen scheiden, wenn sie in Jodkaliumlösungen bei Anwesenheit von Eisessig, Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure umgesetzt werden, eine dem Sauerstoff äquivalente Menge Jod aus, so daß also

von Jodverbindungen	4	Atome Jod,
von Jodosverbindungen	2	„ „

freigemacht werden.

Zur quantitativen Bestimmung des aktiven Sauerstoffes wird die Substanz im zugeschmolzenen Rohr vier Stunden mit angesauerter Jodkaliumlösung, die durch Auskochen von Luft befreit war, auf dem Wasserbade erwärmt. Das Rohr ist mit Kohlendioxyd zu füllen (V. Meyer und Wachter¹⁾).

Oder man digeriert die Substanz in konzentrierter Jodkaliumlösung mit nicht zu wenig Eisessig und etwas verdünnter Schwefelsäure auf dem Wasserbade (Willgerodt²⁾).

Nach beendeter Reaktion läßt man, ohne einen Indikator zu benötigen, $\frac{1}{10}$ Natriumthiosulfatlösung so lange hinzutropfen, bis die Jodlösung vollständig entfärbt ist.

Wird Jod von den durch Reduktion der Sauerstoffverbindungen entstehenden Jodiden in Lösung gehalten, was immer dann der Fall

68574, (1892) — V. Meyer und Wachter, B 25, 2632 (1892) — Kloppehl, B 26, 1735 (1893) — R. Otto, B 26, 305 (1893) — Askenasy und V. Meyer, B 26, 1354 (1893) — Gumbel, B 26, 2473 (1893) — V. Meyer, B 26, 2118 (1893) — Tohl, B 26, 1354 (1893) — Allen, B 26, 1740 (1893) — Abbas, B 26, 2953 (1893) — Hartmann und V. Meyer, B 26, 1727 (1893), 27, 426, 502, 1592 (1894) — Grah, B 28, 89 (1895) — Langmuir, B 28, 96 (1895) — Mc. Cune, B 28, 97 (1895) — Patterson, Soc 60, 1007 (1896) — Bamberger und Hill, B 33, 633 (1900) — Willgerodt und Schlosser, B 34, 692 (1900) — Kipping und Peters, Proc 16, 63 (1900)

¹⁾ B 25, 2632 (1892)

²⁾ B 25, 3195 (1892)

ist, wenn man mit Hilfe von Salz- oder Schwefelsäure arbeitet, so hat man beim Titrieren so lange umzurühren und zu erwärmen, bis jene Körper das gelöste Jod vollständig abgegeben haben.

Bezeichnet man mit s das Gewicht des zu titrierenden Körpers, mit c die Zahl der Kubikzentimeter der $\frac{N}{10}$ -Thiosulfatlösung, die beim Titrieren des Jodes verbraucht wird, so berechnet sich der Sauerstoffgehalt der Jodo- und Jodosverbindungen in Prozenten nach der Gleichung

$$O = \frac{0.8 \cdot c \cdot 100}{100(s)} = 0.08 \frac{c}{s} \%$$

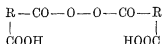
Fünfter Abschnitt

Peroxyde und Persäuren.¹⁾

Nomenklatur Baeyer und Villiger, B 33, 2479 (1900)

1 Qualitative Reaktionen

Die Peroxyde $R-O-O-R$ und Peroxydsäuren



entsprechen in ihrem Verhalten der gewöhnlichen Überschwefelsäure, die Persäuren $R-CO-O-OH$ dem Caroschen Reagens.

Die Peroxyde und Peroxydsäuren scheiden aus angesauerter Jodkaliumlösung langsam Jod²⁾ aus, sind auf Chromsäure, Molybdänsäure und Titansäure ohne Einwirkung und reagieren nicht mit Guajac oder Indigotinktur. Sie sind in reinem Zustande geruchlos, nur das Acetylsuperoxyd besitzt stechenden Geruch.

Durch Hydrolyse gehen die Peroxydsäuren mehr oder weniger leicht in die sehr reaktionsfähigen Persäuren über, welche chlorkalkähnlich riechen, aus Jodkaliumlösung selbst bei Gegenwart von Bicarbonat momentan schwarzes Jod ausscheiden und aus Anilinwasser kristallisiertes Nitrosobenzol zur Abscheidung bringen. Sie sind explosiv, verpuffen oft auch in Berührung mit konzentrierter Schwefel-

¹⁾ Brodie, Spl 3, 217 (1864) — Legler, B 14, 602 (1881), 18, 3343 (1885) — Ann 217, 383 (1883) — Pechmann und Vanino, B 27, 1510 (1894) — Wolfenstein, B 28, 2265 (1895) — Vanino und Thiele, B 29, 1724 (1896) — Nat Ann 298, 328, 202 (1897) — Baeyer und Villiger, B 32, 3625 (1899), 33, 125, 858, 1569, 2479, 3387 (1900), 34, 738, 762 (1901).

²⁾ Cross und Bevan, Z ang 20, 370 (1907) — Zimmermann, Z ang 20, 1280 (1907) — Ditz, Ch Ztg 31, 834 (1907).

saure,¹⁾ werden in wässriger Lösung rascher als in fester Form zerstört, blauen Indigotinktur, oxydieren Salzsäure zu Chlor, Ferroacetat zum Ferrisalze und braunen die Lösung des Manganacetats. Sie geben geruchlose, unbeständige Alkalisalze.

Mit Diphenylamin und konzentrierter Schwefelsäure²⁾ geben die organischen Superoxyde die bekannte „Salpetersäurereaktion“ (Blaufärbung, die jedoch meist bald mißfarbig wird).

Über Diperoxyde siehe Engler und Frankenstein, B 34, 2940 (1901).

2 Quantitative Bestimmung des aktiven Sauerstoffs

a) Verfahren von Pechmann und Vanino³⁾

Eine bekannte Menge des Superoxyds wird mit einem bekannten Volumen titrierter saurer Stannochloridlösung in einer Kohlendioxidatmosphäre erwärmt, bis — nach etwa 5 Minuten — alles in Lösung gegangen ist.

Nach dem Abkühlen wird mit $\frac{1}{10}$ -Jodlösung zurücktitriert.

b) Verfahren von Baeyer und Villiger⁴⁾

In einem Kolbchen von bekanntem Inhalte, welches mit Gasleitungsröhr und Tropftrichter versehen ist, wird eine gewisse Menge reiner Zinkfeile abgewogen, das Kolbchen mit einem mit Wasser gefüllten Meßohre in Verbindung gebracht, Eisessig und darauf verdünnte Salzsäure einfließen gelassen und so lange erwärmt, bis das Zink vollständig gelöst ist. Schließlich wird das im Kolben befindliche Gas durch Füllen mit Wasser übergetrieben. Das abgelesene Gasvolumen weniger Kolbeninhalt ist dann gleich dem des entwickelten Wasserstoffs.

Bei einem zweiten Versuche wird eine abgewogene Menge Substanz mit dem Eisessig verdünnt, Salzsäure zugegeben und abgekühlt. Nach Beendigung der Reaktion, die man an einer beginnenden Gasentwicklung erkennt, wird wie oben weiter verfahren.

Baeyer und Villiger haben dann⁵⁾ noch ein zweites Verfahren angegeben.

Man vermischt die Substanz mit überschüssiger angesauerter Jodkahlumlösung, läßt 24 Stunden stehen und titriert das ausgeschiedene Jod mit Thioisulfat.

Daneben wird in gleicher Weise ein blinder Versuch gemacht und das freiwillig ausgeschiedene Jod in Rechnung gestellt.

¹⁾ Vanino und Uhlfelder, B 37, 3624 (1904).

²⁾ Vanino und Uhlfelder, B 33, 1048 (1900).

³⁾ B 27, 1512 (1894).

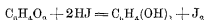
⁴⁾ B 33, 3390 (1900).

⁵⁾ B 34, 740 (1901).

Dieses Verfahren haben auch Clover und Houghton mit Erfolg angewandt ¹⁾

3 Quantitative Bestimmung des Chinonsauerstoffs

1 Viele Chinone, vor allem die Benzochinone, werden durch Jodwasserstoffsäure glatt nach der Gleichung



reduziert

Das frei werdende Jod kann, wie bei der Analyse der Peroxyde angegeben, bestimmt werden

Valeu ²⁾ verfährt zu diesem Behufe folgendermaßen

Man wägt von dem Chinon so viel ab, daß die Menge des zu erwartenden Jodes 0.2—0.5 g beträgt (gewöhnlich ca. 0.2 g Chinon) und lost dasselbe in wenig 95proz. Alkohol. Andererseits werden 20 ccm konzentrierte Salzsäure mit dem gleichen Volum Alkohol von 95 Proz. unter Kühlung vermischt. Dann fügt man zur Salzsäure noch 20 ccm 10proz. Jodkaliumlösung und gießt diese Mischung sofort zur alkoholischen Chinonlösung. Das in Freiheit gesetzte Jod wird nunmehr mit $\frac{1}{10}$ -Thiosulfatlösung titriert.

Das Verfahren gestattet auch, Chinhydrone zu analysieren.

2 α - und β -Naphthochinon können mittels Zinnchlorür quantitativ reduziert werden ³⁾

a) Bestimmung von α -Naphthochinon. In eine alkoholische Lösung des Chinons wird eine $\frac{1}{10}$ -Lösung von Zinnchlorür in 2proz. Salzsäure einfließen gelassen, bis die gelbe Färbung fast verschwunden ist. Dann wird mit einem Gemisch gleicher Teile Phenylhydrazin und Alkohol getupfelt, bis keine Rotfärbung mehr auftritt.

Man kann auch die alkoholische Chinonlösung mit 3—4 Tropfen reinen Anilins zum Sieden erhitzen und die nunmehr hellrote Lösung mit Zinnchlorür siedend bis zur Entfärbung titrieren. Ist der Endpunkt überschritten, so kann man mit Chinonlösung zurücktitrieren.

1 Mol $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_2$ erfordert 2 Mol SnCl_2 .

b) Zur Bestimmung des β -Naphthochinons wird eine ätherische Lösung desselben mit $\frac{1}{10}$ -Zinnchlorür titriert. Wahrscheinlich infolge von Chinhydratbildung entsteht zunächst eine schwarzgrüne, opake Lösung, bis bei weiterem Zinnchlorürzusatz plötzlich Aufhellung und Entfärbung eintritt.

1 Mol Chinon erfordert 1 Mol SnCl_2 .

¹⁾ Ann. 32, 43 (1904).

²⁾ C. 1, 129, 252 (1899).

³⁾ Boswell, Ann. Soc. 29, 230 (1907).

Achtes Kapitel

Schwefelhaltige Atomgruppen.

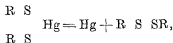
Erster Abschnitt

Mercaptane R.SH und Thiosäuren R.COSH.

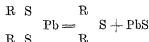
1 Qualitative Reaktionen

a) Die Mercaptane geben mit den Schwermetallen charakteristische Salze

Die Blei- und Kupfersalze sind meist gelb, die Quecksilbersalze sind farblos und oftmals gut (aus Alkohol) umkristallisierbar¹⁾ Sie zerfallen beim Erhitzen in Quecksilber und Dialkylsulfid²⁾



während die übrigen Mercaptide zumeist neben Dialkylsulfid das entsprechende Metallsulfid liefern³⁾



Die Mercaptide der Edelmetalle⁴⁾ (Gold, Platin, Iridium, Palladium) werden durch Salzsäure nicht angegriffen⁵⁾

b) Schwache Oxydationsmittel, selbst Hydroxylamin,⁶⁾ oxydieren zu Disulfiden

1) Beilstein, B 25, 63 (1892)

2) Otto, B 13, 1289 (1880)

3) Klasen, B 20, 3412 (1887)

4) Hofmann und Rabe, Z an 14, 293 (1897) — Herrmann, B 38, 2813 (1905)

5) Klasen, J pr (2), 67 3 (1903)

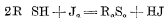
6) Fasbender, B 21, 1471 (1898)

c) Die ebenfalls schwer löslichen Metallsalze der Thioisuren zerfallen sehr leicht unter Abscheidung von Metallsulfid, und analog verhalten sich die freien Suren

Siehe über die Thioessigsäure S 758

2 Volumetrische Bestimmung von Mercaptanen und Thioisuren¹⁾

Die Reaktion zwischen diesen Substanzen und Jod verläuft, wenn man die verdünnten alkoholischen Lösungen mit $\frac{n}{10}$ -Jodlösung titriert quantitativ nach der Gleichung



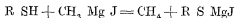
Die Anwesenheit von Bicarbonat ist hierbei nicht nur überflüssig, sondern kann sogar Veranlassung zu weitreichender Oxydation geben

Die aromatischen Sulfhydrate sind so starke Suren, daß sie in alkoholischer Lösung mit Alkali und Phenolphthalein als Indikator titriert werden können

Rhodianwasserstoff ist indifferent gegen Jod

3 Verfahren von Zerewitinoff²⁾

Mit Methylmagnesiumjodid reagieren die Mercaptane nach der Gleichung



Als Lösungsmittel kann Amylather oder Pyridin verwendet werden. Man arbeitet nach der S 547 gegebenen Vorschrift

Die niedrig siedenden, leicht flüchtigen Mercaptane, geben oft mehrmals etwas zu niedrige Resultate

Zweiter Abschnitt

Analyse von Senfölen.³⁾

Die Substanz wird mit 50 ccm wässrigem Ammoniak und 20 ccm Alkohol sowie 5 ccm 10proz Silbernitratlösung auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt, bis sich das Schwefelsilber abgesetzt hat (eine Stunde lang) und die darüber stehende Flüssigkeit klar geworden ist. Die noch heiße Flüssigkeit wird nunmehr durch ein Filter von 5—8 cm Durchmesser filtriert, mit warmem Wasser, dann Alkohol,

¹⁾ Klason und Carlson, Arch. Chem. 2, 31 (1906) — B 39, 738 (1906), 40, 4185 (1907)

²⁾ B 41 2233 (1908)

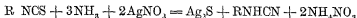
³⁾ Vuillemin, Ph. C. H. 45, 384 (1905) — Vgl. Dieterich, Helf. Ann. 1900, 182 — 1901, 116 — Hartwich und Vuillemin, Apoth. Ztg. 20, 199 (1905)

endlich Äther nachgewaschen und bei 80° zur Gewichtskonstanz getrocknet

Man kann auch nach Gadamer¹⁾ das Senföle titrimetrisch bestimmen

Das in Alkohol gelöste Senföle wird mit $\frac{1}{10}$ -Silberlösung (einem dreifachen Überschuß) und Ammoniak in verschlossener Flasche 24 Stunden stehengelassen, mit Salpetersäure angesäuert und nach Zusatz von einigen Tropfen Ferrisalzlösung mit $\frac{1}{10}$ -Rhodanammiumlösung bis zur Rotfärbung titriert

Nach der Gleichung



entsprechen einem Molekül Senföle zwei Moleküle Silbernitrat.

- - -

Dritter Abschnitt

Analyse der Thioamide und Thioharnstoffe.

Reaktion von Tschugaeff²⁾

Verbindungen, welche die Gruppe CSNH_2 oder CSNHR enthalten, zeigen beim Erwärmen mit Benzophenonchlorid eine intensiv blaue Färbung. Die entstehende Schmelze ist in Chloroform oder Benzol mit gleicher Farbe löslich

Zur

volumetrischen Bestimmung von Thioharnstoffen

haben Vollhard³⁾, Reynolds und Weiner⁴⁾ sowie Salkowsky⁵⁾ Methoden angegeben, die aber nach V. J. Meyer⁶⁾ nicht vollkommen befriedigen. Meyer geht folgendermaßen vor, wobei er auch eine Trennung von Thioharnstoff und Rhodanammium erzielt

Das zu untersuchende Gemisch wird in Wasser gelöst und Ammoniak und überschüssige $\frac{1}{10}$ -Silbernitratlösung zugefügt. Dann wird gekocht, bis sich die eine violette Färbung annehmende Lösung geklärt und bis sich der aus Schwefelsilber, Cyanamidsilber und Rhodansilber bestehende Niederschlag gut abgesetzt hat. Nun wird abfiltriert, aber die Hauptmenge des Niederschlags im Becherglase gelassen und, um das Rhodansilber in Lösung zu bringen, nochmals

¹⁾ Arch. 237, 105, 110, 374 (1899) — Grützner, Arch. 237, 185 (1899) — Roese, Journ. Pharm. Chem. (6) 15, 361 (1903) — Kuntze, Arch. 246, 58 (1906)

²⁾ B. 35, 2428 (1902)

³⁾ B. 7, 102 (1874)

⁴⁾ Soc. 88, 1 (1903)

⁵⁾ B. 26, 2496 (1893)

⁶⁾ Diss. Berlin 1905, S. 52

mit Ammoniak ca. 5 Minuten gekocht, und dieses noch ein zweites Mal wiederholt. Der schließlich abfiltrierte Niederschlag wird dann auf dem Filter noch so lange weiter mit heißem Ammoniak ausgewaschen, bis einige Tropfen des Filtrats beim Ansäuern mit Salpetersäure keinen Niederschlag mehr zeigen. — Jetzt wird einige Male mit heißem Wasser nachgewaschen, und nun zur Entfernung des noch im Schwefelsilberniederschlag enthaltenen Cyanamidsilbers so lange lauwarme sehr verdünnte Salpetersäure (1 Teil der verdünnten Salpetersäure auf 9 Teile Wasser) aufgetropft, bis im Filtrat durch einige Tropfen Rhodanammonium kein Niederschlag mehr hervorgerufen wird. — Nachdem zum Schluss noch mit Wasser nachgewaschen ist, wird der Schwefelsilberniederschlag getrocknet, verbrannt, im Wasserstoffstrom ungefähr eine Stunde reduziert und im Sauerstoffgebläse gerade bis zum Schmelzen des Silbers erhitzt¹⁾. Aus der gefundenen Menge Silber berechnet sich der Gehalt an Thioharnstoff (2 Atome Silber = 1 Mol. Harnstoff).

Das ammoniakalische Filtrat wird mit Salpetersäure sauer gemacht, wobei das Rhodansilber ausfällt, und dann die überschüssige Silbernitratlösung mit Rhodanammonium zurücktitriert. Somit ist einerseits bekannt, wieviel Silbernitratlösung resp. Silber im ganzen für die Titration verbraucht ist, andererseits wieviel Silber auf den Thioharnstoff kommt. — Die Differenz ergibt die dem Rhodanammonium entsprechende Menge.

Die Schwefelbestimmung nach Caius bereitet bei den Thioharnstoffen Schwierigkeiten²⁾.

Nach Großmann³⁾ ist diese Methode aber auch gar nicht notwendig. Man gibt zu der Substanz, welche sich in einer großen, etwa einen Liter fassenden Porzellanschale, die mit einem Uhrglase bedeckt ist, befindet, tropfenweise konzentrierte Salpetersäure von der erweiterten Ausgüßöffnung aus mit einer Pipette hinzu. Dann tritt schon in der Kälte bald eine heftige Reaktion auf, die man, ohne zu erwärmen, ruhig zu Ende gehen läßt. Hierauf gibt man noch einige Tropfen konzentrierte Salpetersäure und konzentrierte Salzsäure hinzu, erhitzt zuerst mit aufgelegtem Uhrglas einige Zeit auf dem Wasserbade, bis jede lebhaft Gasentwicklung aufgehört hat, und dampft schließlich, nach Entfernung des Uhrglases, zum Trockne ein. Der Rückstand wird hierauf noch emodet zweimal mit konzentrierter Salzsäure eingedampft und aus der salpetersäurefreien Lösung schließlich die gebildete Schwefelsäure als Bariumsulfat gefällt und in der üblichen Weise bestimmt.

Noch bequemer ist das Verfahren von Gasparini (S. 243).

¹⁾ Hierbei werden, wie auch Salkowsky angibt, die letzten Reste von noch etwa vorhandenem Schwefel durch den vom schmelzenden Silber auf genommenen Sauerstoff oxydiert.

²⁾ Siehe S. 242.

³⁾ Ch. Ztg. 31. 1196 (1907).

Über Additionsprodukte von Thiohainstoffen mit Metallsalzen siehe

Claus, B 9, 226 (1876), Rathke, B 17, 307 (1884), Kuinakow, B 24, 3956 (1891), Reynolds, Soc 61, 251 (1892) Rosenheim und Lowenstamm, Z anorg 34, 62 (1903), Kohlschütter, B 36, 1151 (1903), Rosenheim und Meyer, Z anorg 49 9 (1906), Ann 349, 232 (1906) Plenkens Diss., Stiaßburg 1906

Vierter Abschnitt

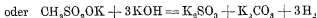
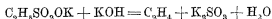
Analyse der Sulfosäuren.

Hierzu wird man im allgemeinen nach den S 222ff angegebenen Methoden verfahren

Bei der Kalischmelze der Sulfosäuren werden diese unter Abgabe von schwefliger Säure zersetzt ¹⁾

Dieses Verhalten wird in der Technik dazu benutzt, den Verlauf der Schmelze durch Titration von Proben mit Jod zu verfolgen

Ähnlich zerfallen auch aliphatische Sulfosäuren ²⁾ etwa nach der Gleichung



Über Methoxylbestimmung resp Methylimidbestimmung in schwefelhaltigen Substanzen siehe S 736 resp S 838

¹⁾ Siehe S 421

²⁾ Berthelot, Jb 1869, 336

Neuntes Kapitel

Doppelte und dreifache Bindungen. — Gesetzmäßigkeiten bei Substitutionen.

Erster Abschnitt

Doppelte Bindung.¹⁾

1 Qualitativer Nachweis von doppelten Bindungen

a) Die Permanganatreaktion von Baeyer²⁾

Nach A. von Baeyer hat man in alkalischer Permanganatlosung ein ausgezeichnetes Mittel, um offene oder ringförmig geschlossene ungesättigte Säuren von offenen oder ringförmig geschlossenen gesättigten, sowie von den Carbonsäuren des Benzols und ähnlichen Gebilden zu unterscheiden. Auch sonst läßt sich diese Reaktion vielfach zur Entdeckung ungesättigter Verbindungen benutzen.

Man prüft entweder in wässriger Lösung unter Zusatz von ein wenig Soda oder Bicarbonat, indem man zu der Lösung einen Tropfen verdünnter Permanganatlosung fügt. Es tritt momentaner Farbumschlag in Kaffeebraun und Abscheidung von Manganhydroxyd ein, oder man verwendet alkoholische Lösungen und fügt der Permanganatlosung ein wenig Soda zu. Man muß im letzteren Falle als Vergleichsflüssigkeit eine reine Alkoholprobe mit der gleichen Permanganatmenge versetzen, auch Lösen in Aceton³⁾ oder feuchtem Essigester⁴⁾ oder Pyridin⁵⁾ kann von Vorteil sein.

Über die katalytische Beschleunigung der Reaktion durch bereits gebildeten Braunstein siehe Wieland, B 40, 4271 (1907).

¹⁾ Die „Doppelbindungen“ der gesättigten Ringsysteme sind hier nicht mit einbegriffen.

²⁾ Ann 245, 146 (1888) — Willstätter, B 28, 2277, 2880, 3282 (1895), 30, 724 (1897), 33, 1167 (1900) — Vorländer, B 34, 1637 (1901) — Thoms und Vogelsang, Ann 357, 154 (1907).

³⁾ Sachs, B 34, 497 (1901) — Eibner und Lobering, B 39, 2218 (1906) — Wieland, B 40, 4271 (1907).

⁴⁾ Ginsberg, B 36, 2708 (1903).

⁵⁾ Green, Davis und Horsfall, Soc 91, 2083 (1907).

Wie Willstätter fand, zeigen oftmals basische Substanzen, obwohl sie keine ungesättigte Doppelbindung enthalten, sofortige Entfärbung von alkalischer oder neutraler Permanganatlösung, während dieselben in saurer Lösung beständig sind ¹⁾

Er empfiehlt daher, Basen stets in schwach schwefelsaurer Lösung zu prüfen

Den gleichen Erfolg erzielt Ginsberg, indem er die Benzolsulfodeivate der Basen untersucht ²⁾

Vorländer hat dann die Erklärung für dieses Verhalten der Basen gefunden

Soweit stickstoffhaltige Verbindungen basische Eigenschaften zeigen und sich mit Säuren zu Additionsprodukten, d. h. Salzen, verbinden, sind sie gerade wegen dieser Eigenschaften nicht gesättigt, sondern vielmehr als Basen ungesättigt und daher in alkalischer Lösung leicht oxydierbar. Verwandelt man die Basen aber durch Zusatz starker Mineralsäuren in Salze, so werden sie gesättigt und gegen Permanganat beständig, indem der ungesättigte dreiwertige Stickstoff der Ammoniakverbindung in den gesättigten fünfwertigen des Ammoniums übergeht. Der Grad dieser Sättigung wird bei den einzelnen Basen von der Stärke der Base und der Säure beeinflusst werden. Vermischt sich der Stickstoff in indifferenten Substanzen überhaupt nicht mit Säuren, so ist er dreiwertig gesättigt.

Der Dihydrolutidinidicarbonsaurester wird von Permanganat für sich nicht, aber in Gegenwart von Soda oder verdünnter Schwefelsäure angegriffen ³⁾

Übrigens zeigen natürlich auch andere, als ungesättigte Verbindungen, ⁴⁾ wenn sie leicht oxydabel sind, die Permanganatreaktion, so z. B. Ameisensäure und Malonsäureester, ⁵⁾ und andererseits wurden auch Fälle beobachtet, ⁶⁾ wo die Reaktion bei ungesättigten Verbindungen nicht eintrat.

Verwendung der Baeyerschen Reaktion für die Unterscheidung von Keto Enolsystemen. Wohl, B 40, 2284 (1907)

b) Osmiumtetroxydreaktion von Neubauer ⁷⁾

Substanzen mit Doppelbindung oder dreifacher Bindung geben mit diesem Reagens Schwarzfärbung, während gesättigte Substanzen vollkommen unverändert bleiben.

¹⁾ Siehe hierzu auch Pauly und Hultenschmidt, B 36, 3353 Ann (1903)

²⁾ B 36, 2703 (1903)

³⁾ Knoevenagel und Fuchs, B 35, 1798 (1902)

⁴⁾ Königs und Schonewald, B 35, 2981, 2988 (1902)

⁵⁾ Auch sonst erweisen sich Ester leichter angreifbar als die freien Säuren. Skraup, M 21, 897 (1900)

⁶⁾ Lipp, Ann 294, 135, 150 (1897) — Eriola, Gazz 27, (2), 395 (1897) — Bruhl, B 35, 4033 (1902) — Scholl, Ann 338, 5 (1904) — Wallach, Ann 350, 172 (1906) — Willstätter und Hochstedt, Ann 354, 256 (1907) — Langheld, B 41, 2024 (1908)

⁷⁾ Z. ang 16, 1036 (1902) — Ch. Ztg 26, 944 (1902) — V. d. Ges. deutsch. Natur- u. Ärzte 74, II, 1, 89 (1902/03)

Die mehrwertigen Phenole verhalten sich wie ungesättigte Substanzen

c) Ozonbildung

Siehe hierzu S 409

Durch die Ozonbildung verlieren sich manchmal Doppelbindungen, die weder durch Permanganat noch durch Brom (siehe unten) nachweisbar sind Langheld, B 41, 1024 (1908)

d) Additionsreaktionen¹⁾

1 Addition von Halogenen

Ungesättigte Verbindungen addieren mehr oder weniger leicht ein Molekül der Halogene, namentlich Brom, an die Doppelbindung. Ebenso werden die beiden Modifikationen von einfach Chlorjod²⁾ addiert (siehe S 952). Besonders leicht addieren Kohlenwasserstoffe.

Es gibt indessen eine Reihe von Körpern, die trotz vorhandener Doppelbindung kein Brom addieren³⁾.

Diese Inaktivität kann zweierlei Gründe haben. Es tritt nämlich gewöhnlich keine Bromaddition ein, wenn schon andere stark negative Radikale an die Äthylenkohlenstoffatome gebunden sind.

Wird die abstoßende Wirkung solcher negativer Reste paralytisiert, z. B. indem man die Gruppe COOH in COOCH_3 verwandelt, so ist wieder Addition möglich. Dabei geben vielfach die Ester ungesättigter Säuren Dibromide, während die freien Säuren kein Brom addieren (Liebmann, Autenrieth).

Es gibt indessen auch Fälle, wo anscheinend die sterischen Verhältnisse eine Rolle spielen, indem die relativ große Raumerfüllung der an die Äthylenkohlenstoffatome gebundenen Radikale

¹⁾ Allgemeines über Additionsvorgänge. Nef, Ann 298, 208 (1897) — Vorländer, Ann 341, 1 (1905), 345, 155 (1906) — Hinrichsen, Ann 336, 182 (1901) — Baues, J pr (2) 72, 301 (1905)

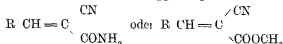
²⁾ Addition von Chlorbrom. Michael, J pr (2), 60, 448 (1899). — Chlorjod ebenda S 450 und Ictomin. Russ 36, 1199 (1904)

³⁾ Drevson, Ann 212, 1651 (1882) — Fittig und Bull, Ann 216, 176 (1883) — Claisen u. Grimmer, Ann 218, 140 (1883) — Cabella, Gazz 14, 115 (1884) — Frost, Ann 250, 157 (1889) — Rupe, Ann 256, 21 (1890) — Carrick, J pr (2), 45, 500 (1892) — Fiquet, Ann Chim Phys (6), 29, 433 (1893) — Müller, B 26, 659 (1893) — Bechert, J pr 50, 16 (1894) — Liebmann, B 28, 143 (1895) — Reformatsky und Plesconossow, B 24, 2841 (1895) — Riedel, J pr (2), 54, 542 (1896) — Biltz, Ann 296, 231, 263 (1897) — Anwers, Ann 296, 234 (1897) — Stelling, Inaug-Diss, Freiburg 1898, S 29–35 — Földi, M 20, 712 (1899) — Goldschmidt u. Knapier, M 20, 734 (1899) — Wrotnowski, Inaug-Diss, Freiburg 1900 — Autenrieth u. Rudolph, B 34, 3467 (1901) — Bistirycki u. Stelling, B 34, 3081 (1901) — Goldschmidt und Kizmar, M 22, 668 (1901) — Brühl, B 35, 4033 (1902) — Flurschheim, J pr (2), 66, 22 (1902) — Eibner und Merkel, B 35, 1662 (1902) — Eibner und Hofmann, B 37, 3021 (1904) — Wallach, Ann 336, 17 (1904), 350, 172 (1906) — Thoms und Vogelsang, Ann 357, 153 (1907) — Langheld, B 41, 1024 (1908) — Staudinger, B 41, 1498 (1908)

die Anlagerung der Bromatome verhindert (Biltz Bistizycki, Staudinger)

Verbindungen, welche eine Sulfogruppe an einem doppelt gebundenen C-Atome tragen, addieren weder Brom noch Wasserstoff (Autenrieth, Rudolph), während sonst gewöhnlich gerade diejenigen Verbindungen, welche dem Eintritte von Brom Widerstand entgegenzusetzen, naszierenden positiven Wasserstoff mit Leichtigkeit aufnehmen

Verbindungen welche die Gruppierung



enthalten, werden von Brom nur substituiert, während die Doppelbindung erhalten bleibt¹⁾

Man läßt gewöhnlich das Brom in einem indifferenten Lösungsmittel (Eisessig, Chloroform, Tetrachloikohlenstoff, Ather, Schwefelkohlenstoff) gelöst, zu der ebenfalls gelosten oder suspendierten Substanz (die eventuell gekühlt wird) zufließen

Amylalkohol namentlich auch im Gemisch mit Ather, hat sich in der Terpenreihe als Lösungsmittel sehr bewährt²⁾

In Eisessig geht im allgemeinen die Bromierung leichter und glatter vor sich als in den anderen Lösungsmitteln. Doch scheint er im Vereine mit der meist alsbald entstehenden Bromwasserstoffsäure die Fähigkeit zu besitzen, in polycyclischen Systemen leicht Ringe, besonders Drei- und Vierlinge, aufzusprengen, so daß die resultierenden Produkte keinen Einblick mehr in die Konstitution der Ausgangsmoleküle gestatten³⁾

Oft tritt sofortige Entfärbung ein, und man kann das Ende der Bromaufnahme leicht erkennen. Manchmal⁴⁾ ist Erhitzen, selbst im Einschlußrohre, erforderlich, im allgemeinen trachtet man indes, um sekundäre Abspaltung von Bromwasserstoff zu verhindern, möglichst bei niedriger Temperatur zu bromieren

Allgemeine Bemerkungen über die Ausführungen von Bromadditionen Michael, J pr (2), 52, 201 (1895) — B 34, 3640, 4215 (1901)

Über Bromaddition überhaupt Bauer, B 37 3317 (1904) — J pr (2), 72, 201 (1905) — Bauer und Moser, B 40, 918 (1907)

Großen Einfluß auf den Verlauf der Reaktion übt das Sonnenlicht aus, welches im allgemeinen⁵⁾ die Addition sehr begünstigt, manchmal aber auch zu verhindern umstände ist⁶⁾

Einfluß der Wahl des Lösungsmittels Pinnet B 28, 1877 (1895) — Heiz und Mylius, B 39, 3816 (1906), 40, 2898 (1907)

¹⁾ Piccinini, Atti Acc di Torino 1905, 40

²⁾ Godlewski, B 32, 3204, Ann (1899)

³⁾ Semmler, Die athensischen Öle I, 96 (1903)

⁴⁾ Friedlander, B 13, 2257 (1880)

⁵⁾ Michael, J pr (2), 52, 201 (1895), B 34, 3640 (1901) — Pinnet, B 28, 1877 (1895) — Wislicenus, Ann 272, 98 (1893)

Umlagerungen Liebermann, B 24, 1108 (1891) — Michael, B 34, 3540 (1901)

Addition von dampfförmigem Brom Elbs und Bauer, J pr (2), 34, 344 (1886).

Die Dihydrotetraphthalsäuren gestatten nur dann die Addition von vier Atomen Brom, wenn die betreffenden beiden ungesättigten Kohlenstoff-Paare durch andere Kohlenstoff-Atome getrennt sind ¹⁾ Sonst entsteht nur ungesättigtes Dibromid

Bromadditionen an konjugierte Doppelbindungen Thiele, Ann 306, 96, 97, 176, 201 (1899), 308, 333 (1899), 314, 296 (1901) — Thiele und Jehl, B 35, 2320 (1902) — Lohse, Diss, Berlin 1904 — Hinrichsen, B 37, 1121 (1904) — Die Bromaddition erfolgt in dem Systeme $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$ fast ausnahmslos an den Stellen 1 und 4, in Substanzen, deren endständiges Kohlenstoffatom mit zwei negativen Resten verbunden ist, aber in 3 und 4 (Cinnamylidenmalonester)

2 Addition von Nitrosylchlorid ²⁾

Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe und Ester ungesättigter Alkohole usw. verbinden sich mit Nitrosylchlorid zu Derivaten, welche in vielen Fällen zur Charakterisierung derselben (namentlich in der Terpenreihe) geeignet sind

Die Reaktionsprodukte sind verschieden, je nachdem, ob die beiden doppelt gebundenen C-Atome tertiär sind oder nicht

a) Verbindungen $\text{>C}=\text{C}$.

Dieselben liefern wahre Nitrosoderivate,



welche blau oder grün gefärbte, schwere Flüssigkeiten oder Krystalle von stechendem Geruche bilden, die durch Erwärmen mit Alkohol oder Wasser in ihre Komponenten zerfallen. Sie fallen aus Silbernitrat in alkoholischer Lösung rasch Chlorsilber aus und scheiden aus Jodkaliumlösung sofort Jod ab

¹⁾ Baeyer und Heib, Ann 255, 2 (1890)

²⁾ Tilden, Soc 28, 514 (1875) — Tilden u. Shonstone, Soc 31, 554 (1877) — Tonnies, B 12, 169 (1879), 20, 2987 (1887) — Wallach, Ann 245, 245 (1888), 252, 109 (1889) 253, 251 (1889), 270, 174 (1892), 277, 153 (1893), 332, 305 (1904) 336, 12 (1905) — Tilden und Sudborough, Soc 63, 479 (1893) — Baeyer, B 27, 442 (1894) — Thiele, B 27, 464 (1894) — Tilden und Foister, Soc 65 324 (1894) — Scholl und Matthaeopoulos, B 29, 1550 (1896) — Ipatjew, Russ 31, 426 (1899) — Ipatjew und Sokolowa, Russ 33, 496 (1901) — Schmidt, B 35, 3737 (1902), 36, 1765 (1903), 37, 332, 545 (1904)

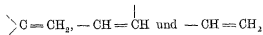
b) Verbindungen $\overset{\text{H}}{\text{C}}=\text{C}-$

Dieselben bilden krystallisierte Derivate nach der Formel



also Isomtiisoverbindungen, die farblos sind und alle Eigenschaften der Oxime besitzen. Intermedial entstehen die labilen wahren Nitroso-körper.

c) Substanzen der Formeln



geben keine festen Reaktionsprodukte

Darstellung der Additionsprodukte mit Nitrosylchlorid

Zur Darstellung dieser Verbindungen verwendet man freies Nitrosylchlorid nur sehr selten, bequemer löst man den Kohlenwasserstoff in uberschüssiger stark alkoholischer Salzsäure, kühlt gut ab und fugt konzentriertes Natriumnitrit in geringem Überschuß unter guter Kühlung tropfenweise hinzu (Thiele), worauf durch Verdünnen mit Wasser das Reaktionsprodukt auszufallen pflegt, oder man verwendet nach Wallach Amyl- oder Äthylnitrit und Salzsäure.

Man schüttelt dann einfach ein kalt gehaltenes Gemisch von Kohlenwasserstoff und Äthylnitrit mit konzentrierter Salzsäure durch und fugt Alkohol oder nach Umständen zweckmäßiger Eisessig zu der Flüssigkeit, worauf das Reaktionsprodukt sich abscheidet.

Als Beispiel der Verwendung von Äthylnitrit sei die Darstellung von Limonen-Nitrosylchlorid angeführt.

5 ccm Limonen werden mit 11 ccm Äthylnitrit und 12 ccm Eisessig versetzt und in das durch eine Kältemischung sehr gut abgekühlte Gemenge ein Gemisch von 6 ccm 10% Salzsäure und 6 ccm Eisessig in kleinen Portionen eingebracht. Schließlich werden noch 5 ccm Alkohol zu dem Produkte hinzugefügt. Auf diese Weise konnten aus 120 ccm Kohlenwasserstoff bis zu 100 g Additionsprodukt erhalten werden.

Das für diese Zwecke nötige Äthylnitrit wird nach Wallach und Otto¹⁾ sehr bequem in folgender Weise bereitet.

In einen geräumigen Kolben bringt man eine Auflösung von 250 g Natriumnitrit in einem Liter Wasser und 100 g Alkohol. Der Kolben steht auf der einen Seite in Verbindung mit einer sehr guten

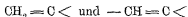
¹⁾ Ann. 253, 251, Ann. (1889)

Kühlvorrichtung (langes Kuhlrohr und mit Eis gekühlte Vorlage), auf der anderen mit einem hohen stehenden Gefäße, welches ein Gemisch von 200 g konzentrierter Schwefelsäure, 15 Liter Wasser und 100 g Alkohol enthält. Läßt man nun in geeigneter Weise die verdünnte Schwefelsäure in dünnem Strahle zu dem Natriumnitrit hinzutreten, so liefert die entbundene salpetrige Säure mit dem gegenwärtigen Alkohol sofort Athylnitrit, das regelmäßig abdestilliert. Bei gut geleiteten Operationen erhält man etwa 100% des angewandten Alkohols an rohem Athylnitrit, welches für obige Zwecke ohne weiteres verwertbar ist. Wendet man an Stelle der Salzsäure bei der Darstellung der Nitrosylchloride Bromwasserstoff oder Salpetersäure an, so erhält man analog Nitrosylbromide bzw. Nitrosate.

Letztere entstehen auch durch direkte Einwirkung von N_2O_4 auf die Kohlenwasserstoffe.

3 Addition von Halogenwasserstoffen ¹⁾

Die Anlagerung von Jodwasserstoffsäure an ungesättigte Kohlenwasserstoffe und Alkohole gelingt am leichtesten, leicht auch die Bromwasserstoffanlagerung, während Salzsäure oft nur träge reagiert ²⁾. Die Anlagerung erfolgt stets in der Weise, daß das Halogenatom vorwiegend an dasjenige Kohlenstoffatom tritt, mit welchem die geringere Zahl von Wasserstoffatomen verbunden ist ³⁾ (Regel von Markownikoff). Als Nebenreaktion kann auch die umgekehrte Anlagerung erfolgen ⁴⁾. Salzsäure wird um so leichter angelagert, je weniger Wasserstoff-Atome sich an den doppelt gebundenen Kohlenstoff-Atomen befinden, die Substanzen vom Typus



addieren Salzsäure schon in der Kälte, diejenigen vom Typus $CH_2 = CH -$ erst bei höherer Temperatur ⁵⁾.

Gesättigte bicyclisch hydrierte Kohlenwasserstoffe können durch Halogenwasserstoff aufgespalten werden ⁶⁾. So gehen α - und β -Teracetene $C_{10}H_{16}$, dem Teracenantypus angehörend, durch Anlagerung von $2HCl$ in Limonendichlorhydrat über, Pinen, welches zum Tetrocenantypus gehört, liefert unter denselben Bedingungen dasselbe Produkt.

¹⁾ Berthelot, Ann 104, 194 (1857), 115, 114 (1860) — Schorlemmer, Ann 166, 177 (1873), 190, 139 (1879) — Morgan, Ann 177, 304 (1875) — Le Bel, C 1 85, 852 (1877).

²⁾ Erlenmeyer, Ann 139, 228 (1866) — Butlerow, Ann 143, 274 (1868) — Markownikoff, Ann 153, 256 (1869) — B 2, 660 (1869) — Saytzeff, Ann 179, 296 (1875).

³⁾ Le Bel C r 85, 852 (1877) — Stolz, B 19, 538 (1886).

⁴⁾ Michael, J pr (2), 60, 445 (1899) — B 39, 2140 (1906) — Ipatjew u Ogonowsky, B 36, 1988 (1903) — Ipatjew u Dechanow, Russ 36, 659 (1904).

⁵⁾ Guthrie, Ann 116, 248 (1860), 119 83 (1861), 121, 116 (1862) — Wallach, Ann 241, 288 (1887), 245, 161 (1888) — Ipatjew u Ssokolina, Russ 33 496 (1901) — Schmidt, B 35, 2330 (1902).

⁶⁾ Semmler, Die atherischen Öle 1, 95 (1905).

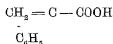
In analoger Weise konnte Kondakow vom Pentoceantypus gewisser Fenchene aus unter Aufspaltung eines Fünfinges zum Carvestendi bromhydrat gelangen, dieses Dibromhydrat gibt Carvestien, nach Bacyr ein Tetraacymolderivat

Häufig ist zum Zustandekommen einer Anlagerung von Halogenwasserstoff an Doppelbindungen das Vorhandensein geringer Mengen von Wasser notwendig. So lagert Limonenmonochlorhydrat nur bei sehr langer Einwirkung von Salzsäure und bei Gegenwart von etwas Wasser ein zweites Molekül Salzsäure an.

Dabei darf wegen der Möglichkeit einer Ringspaltung, welche namentlich bei Drei-, Vier- und Fünfingen in bicyclischen Systemen leichter als die Addition an die Doppelbindung erfolgen kann, in derartigen Fällen die Tatsache der Addition von Halogenwasserstoff allein nicht als Beweis für das Vorliegen einer Doppelbindung angesehen werden. Siehe Marsh, Proc 15, 54 (1899).

Bei der Addition von Halogenwasserstoff an ungesättigte Säuren lagert sich das Halogenatom an das von der Carboxylgruppe entferntere Kohlenstoff-Atom an.

Indessen gibt die Atropasäure



mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur sowohl α - als auch β -Bromhydratopasäure, bei 100° nur die β -Säure¹⁾

4. Addition von Wasserstoff

Die Reduktion ungesättigter Kohlenwasserstoffe mit nur einer Doppelbindung durch Natriumamalgam²⁾ oder Natrium und Alkohol gelingt im Allgemeinen³⁾ nicht, wohl aber diejenige der $\alpha\beta$ ungesättigten Säuren⁴⁾). Ist mit dem doppelt gebundenen Kohlenstoff eine negative Gruppe in Verbindung, wie z. B. in der Zimtsäure, so erfolgt die Wasserstoffanlagerung sehr glatt, einen positiven Rest enthaltende Säuren, z. B. die Methylacrylsäure, werden viel langsamer und nur in der Wärme reduziert. Anwesenheit einer zweiten Carboxylgruppe wirkt natürlich auch auf die Reduktion erleichternd

¹⁾ Fittig u. Wulster, Ann 195, 152 (1879)

²⁾ Über die Notwendigkeit, zu derlei Reduktionen reines Amalgam zu verwenden siehe Aschan, B 24, 1805 Ann (1891) — E. Fischer und Hertz, B 26, 1255 Ann (1892) — Haworth und Perkin, Soc 98, 584 (1908)

³⁾ Die Vinyl- und die Propenylgruppe in Styrolen und Phenolathern werden glatt reduziert, die Allylgruppe nicht. Ciamician und Silber, Z 1162, 1165, 2285 (1890) — Kluges, B 32, 1440 (1899), 36, 3586 (1903), 37, 1721 (1904)

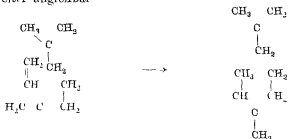
⁴⁾ Baeyer, Ann 251, 268 (1880), 269, 171 (1892)

⁵⁾ Thiele, Ann 306, 101 (1899) — Semmler, B 31, 3126 (1901), 35, 2048 (1902) — Bonneault u. Blanc, Bull (3), 31, 1206 (1904) — Couitot, Thiele u. Iehl, B 35, 2320 (1902) — Bull (3), 35, 121 (1906)

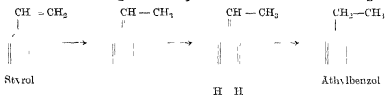
Säuren, welche die Doppelbindung entfernter von der Carboxylgruppe tragen, lassen sich selbst beim Kochen durch Natriumamalgam oder metallisches Natrium nicht reduzieren,¹⁾ wohl aber durch saure Reduktionsmittel (Zink und Salzsäure + Eisessig, Jodwasserstoffsäure und Phosphor²⁾).

Auch ungesättigte Alkohole lassen sich, wenn auch oft nur langsam und unvollständig, durch Natriumamalgam reduzieren,³⁾ besser in alkalischer Lösung mit Aluminiumspanen⁴⁾ oder nach der Sabatierschen Methode⁵⁾.

Dagegen lassen sich Kohlenwasserstoffe mit konjugierten Doppelbindungen durch Natrium und Alkohol, namentlich Amylalkohol, reduzieren. So konnte Semmler⁶⁾ das Mycen in Dihydromyreen überführen. Letzteres ist dann natürlich nicht durch alkalische Reduktionsmittel weiter angreifbar.



Hierher gehört auch die scheinbare Ausnahme der oben gegebenen Regel, daß Kohlenwasserstoffe mit nur einer Doppelbindung nicht reduzierbar sein sollen. Kohlenwasserstoffe vom Styroltypus sind nämlich reduzierbar. Dies ist nach Semmler dahin zu erklären, daß in derartigen Körpern kein Benzolring, sondern ein Chinoning anzunehmen ist. Folgendes Beispiel illustriert diesen Gedankengang:



Danach wäre also auch hier ein Paar konjugierter Doppelbindungen vorhanden.⁷⁾

¹⁾ Holt, B 24, 412 (1891), 25, 903 (1892) — Kunz Krause und Scheil, Arch 242, 280 (1904)

²⁾ Goldschmiedt, Jb 1876, 579

³⁾ Linnemann, B 7, 806 (1874) — Rugheimer, Ann 172, 123 (1874) — Jb 1881, 516 usw. — Perkin, B 15, 2811 (1882)

⁴⁾ Speisanski, C 2, 181 (1899)

⁵⁾ C 1, 144, 880 (1907) — Siehe S. 956

⁶⁾ B 34, 3126 (1901)

⁷⁾ B 36, 1013 (1903) — Siehe hierzu Klages B 36, 3585 (1903)

Saure Reduktionsmittel, von denen am energischsten Jodwasserstoffsäure, namentlich bei Gegenwart von Phosphor wirkt, führen vollständige Reduktion herbei, die schließlich bei Ringgebilden zur Sprungung der Ringe und Bildung von Methanen führen kann. Doch sind derartige Reduktionen in saurer Lösung im allgemeinen zur Konstitutionsbestimmung nicht verwendbar, da Methylierungen und Kernverschiebung, z. B. Ver wandlung von Sechsringen in Fünfringe, häufig beobachtet werden. Siehe S 427 und 440.

Säuren mit zwei konjugierten Doppelbindungen¹⁾



addieren bei der Reduktion mit Natriumamalgam ebenfalls zwei Wasserstoff Atome in die Stellungen 1 und 4 unter Bildung einer nicht direkt weiter reduzierbaren $\beta\gamma$ ungesättigten Säure (siehe S 941).

Reduktionen mittels Wasserstoffs unter Verwendung eines Katalysators

Nachdem schon Debus im Jahre 1863 Blausäure mit Platin als Überträger durch Wasserstoff in Methylamin übergeführt hatte²⁾ haben Sabatier und Senderens die Wirkungsweise des Nickels, Kupfers und Platins als Wasserstoffüberträger erprobt.³⁾

Nach dem Patente von Leprince und Siveke⁴⁾ wird die Hydrierung ungesättigter Fettsäuren mit Hilfe fein verteilter Metalle auch durch Einleiten von Wasserstoff in das erhitzte Gemisch der Substanz und des Katalysators wirkt.

Fokin fand dann,⁵⁾ daß man bei Verwendung von Platin und Palladium die Reduktion schon bei gewöhnlicher Temperatur ausführen kann. So erhielt er durch Einleiten von Wasserstoff in eine ätherische Ölsäurelösung bei Gegenwart von Platinschwarz nach $\frac{1}{2}$ Stunde 24 Proz., nach 5 Stunden 90 Proz. Stearinsäure.

Auf der gleichen Reaktion beruht die elektrolytische Reduktion von ungesättigten Fettsäuren und deren Estern an platinisierten Platin-kathoden beruhen.⁶⁾

Willstätter und Mayer⁷⁾ haben nun vor kurzem die Reduktionsmethode mittels Platin und Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur zu einer allgemein verwertbaren ausgestaltet. Nicht nur die Reduktion von ungesättigten Säuren, Estern, Alkoholen und Kohlenwasserstoffen (Terpenen), sondern auch sogar die Reduktion von Benzolderivaten gelingt nach diesem Verfahren.

¹⁾ Thiele, Ann. 306, 101 (1899) — Semmler, B. 34, 3126 (1901), 35, 2048 (1902) — Bouveault u. Blanc, Bull. (3), 31, 1206 (1904) — Courtot, Thiele u. Iehl, B. 45, 2320 (1902) — Bull. (3), 35, 121 (1906).

²⁾ Ann. 128, 200 (1863).

³⁾ Ann. Chim. Phys. (8) 4, 344, 353, 367, 415 (1905) — Siehe unter „Methode von Budroid“ S. 956.

⁴⁾ D. R. P. 141029 (1903) — Buehringer, D. R. P. 189322 (1907).

⁵⁾ Russ. 38, 419 (1906), 39, 607 (1907).

⁶⁾ D. R. P. 187788 (1907).

⁷⁾ B. 41, 1475, 2200 (1908) — Siehe auch Fokin, Ch. Ztg. 32, 922 (1906).

Das erforderliche Platinschwarz wird nach O Low¹⁾ dargestellt

50 g Platinchlorid werden in wenig Wasser zu 50—60 cm gelöst, dann mit 70 cm 40—50proz Formaldehyd gemischt und allmählich und unter guter Kühlung 50 g 50proz Atznatron zugefügt. Nach 12 Stunden wird abgesaugt und gewaschen, bis schwarzes kolloidales Platin durchzugehen beginnt. Das fein verteilte Platin auf dem Filter beginnt nun bald lebhaft Sauerstoff zu adsorbieren, die Temperatur steigt bis gegen 40°, und unter knisterndem Geräusch geht der feine Schlamm in eine lockere, poröse Masse über, die nach mehrestündigem Stehen bis zum Verschwinden der Chlorreaktion gewaschen, abgepreßt und über Schwefelsäure getrocknet wird.

Beim Einleiten von Wasserstoff in die mit diesem Platinschwarz versetzte ätherische Lösung der zu reduzierenden Substanz geht oft etwas Platin als Organosol²⁾ in den Äther, um es zu beseitigen, schüttelt man mit Natriumsulfat oder dampft die Lösung wiederholt ab.

Beispiel ³⁾

Hydrierung von Cholesterin zu Cholestanol

In die ätherische Cholesterinlösung wird ein Drittel des Gewichtes der Substanz an Platinschwarz gegeben und Wasserstoff in langsamem Strome eingeleitet, nach zwei Tagen erwärmt sich eine Probe als gesättigt. Der Äther hinterheiß beim Abdampfen das Reduktionsprodukt beinahe rein.

Reduktion nach Ipatjew (mit Wasserstoff und Katalysatoren unter Druck bei hoher Temperatur) B 40, 1281 (1907) — J, pr (2) 77, 513 (1908)

Reduktion ungesättigter Ketone Wallach, Ann 275, 171 (1893), 279, 379 (1894) — Harries, Ann 296, 295 (1897) — B 29, 380 (1896), 32, 1315 (1899) — Ann 330, 212 (1904) — Thiele, Ann 306, 99 (1899) — Semmler, B 34, 3125 (1901), 35, 2048 (1902) — Darzens, C 1 140, 152 (1905) — Skita, B 41, 2938 (1908)

Von ungesättigten Aldehyden Lieben u Zeisel, M 1, 825 (1880), 4, 22 (1883) — Vgl Suppl 3, 257 (1864) — B 15, 2808 (1882) — Charon, Ann ch (7), 17, 215 (1899) — Harries u Haga, Ann 330, 226 (1904) (Aluminiumamalgam)

Von ungesättigten Phenolen Klages, B 37, 3987 (1904)

Von ungesättigten Sauerestern und Kohlenwasserstoffen mit Aluminiumamalgam Harries, B 29, 380 (1896) — Henle, Ann 348, 16 (1906) — Thiele, Ann 347, 249, 290 (1906), 348 1 (1906) — Staudinger, B 41, 1495 (1908)

¹⁾ B 24, 289 (1900)

²⁾ Obigens gelingt die Reduktion von Äthylenbindungen auch mittels kolloidalen Palladiums oder Platins Gerum, Diss Erlangen 1908 — Paal und Gerum B 41, 2273 (1908) — Paal und Roth B 41, 2282 (1908)

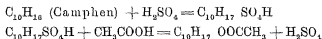
³⁾ Willstätter und Mayer, B 41, 2200 (1908)

5. Addition von anderen Substanzen.

Die Doppelbindung ungesättigter Säuren usw. ist ferner imstande, unter Umständen die verschiedenartigsten Substanzen zu addieren.

So erhält man bei der Verseifung des Methylmalonsäureesters mit Kalilauge die Additionsverbindung der entsprechenden Säure mit Wasser¹⁾ und ebenso findet bei der Verseifung des Benzalmalonsäureesters mit methylalkoholischem Kali Wasseranlagerung statt,²⁾ während in anderen Fällen bei der Verseifung mit alkoholischem Kali Alkohol addiert wird.³⁾

Kohlenwasserstoffe, welche eine tertiär-sekundäre oder tertiär-primäre Doppelbindung besitzen, addieren leicht namentlich unter dem katalysierenden Einflusse von anorganischen Säuren (Bertiam) oder von Chlorzink (Kondakow⁴⁾) die Elemente organischer Säuren etwa nach dem Schema



Dabei entstehen also Ester, die verseift werden können, so daß also indirekt Wasser angelagert wird.

Verfahren von Bertiam, J. pr. (2), 45, 1 (1862)

Additionen von Alkohol finden nur bei solchen Verbindungen statt, welche zwei konjugierte Doppelbindungen besitzen, nämlich eine Äthylenbindung und eine Carbonyl-⁵⁾ oder tertiäre Nitro- oder Isonitrogruppe.

Eine hierbei gelauene Substanz, das Cyanallyl⁶⁾ enthält an Stelle des ungesättigten Sauerstoffes dreifach gebundenen Stickstoff.

Der RO-Rest des Alkohols nimmt in allen Fällen die β -Stellung zum sauerstoffhaltigen Substituenten ein.

Auch spielen sterische Behinderungen bei der Additionsfähigkeit für Alkohol eine Rolle.

So addiert der Acrylsäureester und seine beiden strukturierten Monomethylderivate und ebenso Fumarsäureester und Maleinsäureester Alkohol, dagegen nicht mehr das Dimethylderivat (Angelicasäure) ebensowenig das Phenylderivat (Zimtsäure).

¹⁾ Zelinsky, B. 22, 3294 (1880)

²⁾ Blank, B. 28, 145 (1895)

³⁾ Purdie, B. 14, 2238 (1881), 18, R. 536 (1885) — Claisen u. Crismer, Ann. 218, 141 (1883) — Zelinsky, B. 22, 3295 (1880) — Purdie und Marshall, B. 24, R. 855 (1891)

⁴⁾ J. pr. (2), 49, 1 (1894) — D. R. P. 67255 (1893) — Transier, Diss., Heidelberg 1907

⁵⁾ Newbury und Chamot, Am. 12, 523 (1890) — Claisen, B. 31, 1014 (1898)

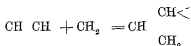
⁶⁾ Plüner, B. 12, 2053 (1879)

Allylessigsäure, welche die Doppelbildungen nicht in Nachbarteilung enthält, addiert auch keinen Alkohol ¹⁾

Eine stärkere Tendenz, das Wasserstoffatom des Alkohols anzulagern, als dies bei der Carbonylgruppe der Fall ist, besitzt die tertiäre Nitrogruppe, denn α -Nitro-p Nitrozimtsäureester ²⁾ und α -Nitro-m Nitrozimtsäureester addieren glatt ³⁾

Addition von Alkohol unter dem Einflusse von Mineralsäuren Reychler, Bull Soc Chim Belgique **21**, 71 (1907)

Körper mit einer reaktionsfähigen $>\text{CH}_2$ -Gruppe lassen sich nach dem Schema



an ungesättigte Säureester anlagern ⁴⁾

Liebermann hat dann weiter gezeigt, ⁵⁾ daß die ungesättigten Malonsäureester der allgemeinen Formel $>\text{C}(\text{COOH})_2$ in athenischer Lösung glatt ein Molekül Natriumäthylat addieren

Addition von Pikrinsäure Lefort, C r **102**, 555 (1886)
— Tilden und Foister, Soc **63** 1388 (1893) —

Athyldenmalonsäureester vereinigt sich bei Siedehitze mit einem Molekül Malonsäureester ⁶⁾

Allgemeines über das Verhalten ungesättigter Verbindungen gegen Malonsäureester Heilmann und Voiland, Abhdl Naturf Ges Halle **21**, 251 (1899) — Voiland, Ann **293**, 298 (1906) — Merwein, Ann **360**, 323 (1908)

Eben so glatt gelingt die Addition von Anilin ⁷⁾ und Phenylhydrazin an Benzalmalonsäureester, Maleinsäure ⁸⁾ und Fumarsäure ⁹⁾

Aus Crotonsäure ¹⁰⁾, Zimtsäure ¹¹⁾ und Isocrotonsäure ¹¹⁾ können

¹⁾ Purdie, Soc **47**, 857 (1885) — Newbury und Chamot, Ann **12**, 521 (1890) — Purdie und Marshall, Soc **59**, 468 (1891) — Flurschheim, J pr **(2)**, 66, 16 (1902)

²⁾ Friedländer und Mahly, Ann **229**, 210 (1885)

³⁾ Friedländer und Lazarus, Ann **229**, 233 (1885)

⁴⁾ Komnenos, Ann **218**, 161 (1883) — Claissen, J pr **(2)**, 35, 413 (1887) — Michael, J pr **(2)**, 35, 349 (1887) — Auwers, B **24**, 307 (1891) — Bredt, B **24**, 603 (1891) — Knoevenagel und Weißgerber, B **26**, 436 (1893) — Voiland, B **27**, 2053 (1894) — Walther und Schickler, J pr **(2)**, 55, 347 (1897) — Henze, B **33**, 906 (1900) — Erlenmeyer, B **33**, 2006 (1900)

⁵⁾ B **26**, 1877 (1893)

⁶⁾ Komnenos, Ann **218**, 159 (1883)

⁷⁾ Siehe auch Autenrieth u Pretzell, B **36**, 1262 (1903) — Autenrieth, B **38**, 240 (1905) — Blaise und Luttringer, Bull **(3)**, 33, 770, 776 (1905)

⁸⁾ Anschütz, Ann **230**, 150 (1887)

⁹⁾ Duden, B **26**, 121 (1893)

¹⁰⁾ Knorr und Duden, B **25**, 75 (1892)

¹¹⁾ Knorr und Duden, B **26**, 103, 108 (1893)

durch Kondensation mit Phenylhydrazin Pyrazolderivate erhalten werden

Addition von Mercaptanen an ungesättigte Verbindungen
Posner u Tschaino, B **38**, 646 (1905) — Posner, B **40**, 4788 (1907) — Baumgaith, Diss, Giefswald 1907

Addition von Blausäure Knoevenagel, B **37**, 4065 (1904)

Hydroxylamin¹⁾ wird an $\alpha\beta$ -ungesättigte Säuren derart addiert, daß der Wasserstoff an das α -, der Rest NHOH an das β -Kohlenstoffatom geht ²⁾ Über die Einwirkung auf Zimtsäureester siehe Posner, B **40**, 218 (1907)

Über die Addition von Hydroxylamin an ungesättigte Säuren und ungesättigte Carbonylverbindungen überhaupt siehe auch Semmler, *Athenische Öle* I, 110 (1905)

Bei allen derartigen Reaktionen tritt der Wasserstoff an das α Kohlenstoffatom, während der übrige Rest an das β -Kohlenstoffatom wandert Siehe Reinicke, *Inaug. Diss*, Halle a S 1902

Addition von Stickstoffoxyden an ungesättigte Verbindungen Wallach, Ann **241**, 288 (1887), **248**, 161 (1888) **332**, 305 (1904) — Schmidt, B **33**, 3241, 3251 (1900) **34**, 619, 623, 3536 (1901), **35**, 2323 (1902), **36**, 1765, 1775 (1903) — Hantzsch, B **35**, 2978 4120, (1902) — Ssidoorenko, Russ **38**, 955 (1906) — Demjanow, B **40**, 245 (1907) — Wieland und Stenzl, Ann **360**, 299 (1908)

Addition von unterchloriger Säure Henry, Rec **26**, 127 (1907)

Addition von Bisulfit Kohler, Am **31**, 243 (1904) — Knoevenagel, B **37**, 4038 (1904)

e) Umlagerungen der ungesättigten Verbindungen

$\beta\gamma$ -ungesättigte Säuren lagern sich beim andauernden (10 bis 20stündigen) Kochen mit 10—15proz wässriger oder alkoholischer Lauge unter Verschiebung der Doppelbindung in $\alpha\beta$ -ungesättigte Säuren um ³⁾

Dieser Prozeß ist indessen umkehrbar, so daß nie mehr als 80 Proz $\alpha\beta$ -ungesättigte Säure gebildet wird ⁴⁾ Als Nebenprodukt entstehen β -Oxysäuren

¹⁾ Siehe S 642

²⁾ Posner, B **36**, 4305 (1903), **35**, 2316 (1905), **39**, 3515 (1906) — Harries und Haarmann, B **37**, 252 (1904) — Posner und Oppermann, B **39**, 4705 (1906)

³⁾ Baeyer, Ann **251**, 268 (1889) — Rupe, Ann **256**, 22 (1889) — Ruhemann und Dufton, Soc **57**, 373 (1890), **59**, 750 (1891) — Fittig, B **24**, 82 (1891), **26**, 40, 2079 (1893), **27**, 2658 (1894) — Ann **288**, 47, 209 (1894), **299**, 10 (1898) — Aschan, B **24**, 2617 (1891) — Ann **271**, 231 (1892) — Einhorn und Willstätter, B **27**, 2827 (1894) — Ann **280**, 111 (1894) — Buchner und Lingg, B **31**, 2249 (1898) — Buchner, B **31**, 2242 (1898) — Hans Meyer, M **23**, 24 (1902)

⁴⁾ Fittig, B **24**, 82 (1891), **26**, 40 (1893), **27**, 267 (1894) — Ann **288**, 51, 279 (1894)

Auch beim Erhitzen mit Chinolin werden die $\alpha\beta$ -ungesättigten Säuren zum Teile in $\beta\gamma$ -ungesättigte Säuren umgewandelt ¹⁾

Dagegen ist Kahlauge auf Säuren, deren Doppelbindung noch weiter vom Carboxyl entfernt ist, selbst bei 180° ohne Einwirkung ²⁾

Die Spaltung ungesättigter Säuren durch die Kalischmelze ist natürlich nicht zu Konstitutionsbestimmungen verwertbar ³⁾

Ähnlich werden Propenylgruppen durch Kochen der Substanz mit Alkalien ⁴⁾ oder trockenem Natriumäthylat, ⁵⁾ resp durch Kochen über metallischem Natrium in Allylverbindungen umgewandelt

Theorie der Umlagerung von $\beta\gamma$ -ungesättigten Säuren in $\alpha\beta$ -ungesättigte Säuren Thiele, Ann 306, 119 (1899) — Knoevenagel, Ann 311, 219 (1900) — Erlenmeyer jun., Ann 316, 79 (1901)

Ungesättigte labile Säuren (Maleinsäure, Angelicasäure, Isocrotonsäure) werden durch Spuren von Brom im Sonnenlichte sehr schnell in die bestandigen Isomeren umgelagert Fittig, B 26, 46 (1893) — Wislicenus, Kgl sachs Ges d Wiss 1895, 489 — C 1897 (2), 259

Von Jod und gelbem Phosphor werden $\alpha\beta$ -ungesättigte Säuren nicht verändert, $\beta\gamma$ - und $\gamma\delta$ -ungesättigte Säuren addieren JOH und bilden Jodlactone, ⁶⁾ ebenso bei Einwirkung von Jod auf die in einer wässrigen gesättigten Natriumcarbonatlösung gelösten Säuren Ist Natriumcarbonat in sehr großem Überschuß vorhanden, so verläuft die Reaktion anders es entsteht dann z B aus Phenylisocrotonsäure quantitativ Benzoylacrylsäure ⁷⁾

$\alpha\beta$ -ungesättigte Säuren addieren (im Dunkeln) Brom viel langsamer als die anderen, die in wenig Minuten fast quantitativ reagieren ⁸⁾

Bei 5 Minuten langem Kochen mit 5 Teilen verdünnter Schwefelsäure (1 l, D=1.54) gehen die $\beta\gamma$ -Säuren in isomere γ -Lactone über, die $\alpha\beta$ -Säuren dagegen nicht Letztere sind durch Soda aus der ätherischen Lösung extrahierbar, während die Lactone gelöst bleiben (Fittig) ⁹⁾

¹⁾ Rupe, Ronus und Lotz, B 35, 4265 (1902) — Siehe auch S 949

²⁾ Holt, B 24, 4124 (1891) — Fittig, Ann 288, 80 (1893)

³⁾ Siehe hierzu S 421

⁴⁾ Crammian und Silber, B 21, 1621 (1888), B 23, 1160 (1890) — Ginchorg, B 21, 1192 (1889) — Eijkman, B 23, 859 (1890) — Tiemann, B 24, 2871 (1891) — Einhorn und Frey, B 27, 2455 (1894) — Thoms, B 36, 3447 (1903), Arch 212, 311 (1904) — Semmler, B 41, 2184 (1908)

⁵⁾ Angeli, Gazz 23 (2) 101 (1893)

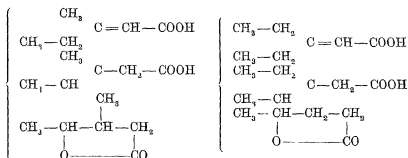
⁶⁾ Bougault, C r 139, 864 (1905) — Ann Chim Phys (8) 14, 145 (1908)

⁷⁾ Bougault, Ch Ztg 32, 258 (1908)

⁸⁾ Sudborough und Thomas, Proc 23, 147 (1907)

⁹⁾ B 27, 2607 (1894) — Ann 283, 51 (1894)

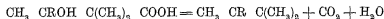
Fichter¹⁾ hat gemeinsam mit Gieseler und Kiefer festgestellt, daß die von Fittig zur Trennung von $\alpha\beta$ - und $\beta\gamma$ -ungesättigten Säuren angewandte heiße verdünnte Schwefelsäure in einzelnen Fällen die $\alpha\beta$ -ungesättigten Säuren umlagert. Die von Fittig und seinen Mitarbeitern untersuchten Säuren mit gerader Kette verändern sich nicht unter diesen Umständen, wohl aber die am β Kohlenstoffatom alkylierten Acrylsäuren, indem sie eine Verschiebung der doppelten Bindung nach rückwärts erleiden. Es entstehen erst $\beta\gamma$ -ungesättigte Säuren, und diese werden dann durch die heiße Schwefelsäure in γ -Lactone umgewandelt. So wurden die β -Methyl-, β -äthylacrylsäure und die β -Diäthylacrylsäure speziell untersucht, die hier eintretenden Umlagerungen sind folgende



Rupe beobachtete bei gewissen geradkettigen $\alpha\beta$ -ungesättigten Säuren auch beim Kochen mit Pyridin oder Chinolin eine Verschiebung der doppelten Bindung, jene Säuren sind aber gegenüber heißer Schwefelsäure beständig. Die β -alkylierten Acrylsäuren repräsentieren eine Klasse von $\alpha\beta$ -ungesättigten Säuren, die gegen Pyridin oder Chinolin beständig sind, sich aber mit heißer Schwefelsäure in γ -Lactone umsetzen.

Nach Blaise und Luttringer²⁾ bewirkt 80–100proz. Schwefelsäure beim längeren Erhitzen auch bei den α -Alkylacrylsäuren unter Umständen diese Wanderung der Doppelbindung.

Im Gegensatz zu den übrigen $\beta\gamma$ -Säuren gehen Säuren vom Typus der Vinylensäure, z. B. $\text{CH}_2=\text{CR} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2\text{COOH}$ — bei denen sich also die Doppelbindung am Ende der Kette befindet, unter Wasseranlagerung in β -Oxysäuren über, welche dann weiter im Sinne der Gleichung



zerfallen

¹⁾ Ch. Ztg. 31, 802 (1907)

²⁾ C. r. 140, 148 (1905) — Bull. (3), 33, 816 (1903) — Kondakov, B. 24, R. 668 (1891)

Die Vinylessigsäure selbst geht in Crotonsäure über ¹⁾



Die $\alpha\beta$ -Säuren schmelzen höher und siedend um 8° höher als die isomeren $\beta\gamma$ -Säuren

Zur Unterscheidung von Propenylgruppe ($-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$) und Allylgruppe ($-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$) in aromatischen Verbindungen dienen folgende Reaktionen

- 1 Das S 948 erwähnte Verhalten gegen Alkalien,
- 2 Die Tatsache, daß nur die Propenylideivate sich mit Pikm-säure verbinden,²⁾
- 3 Die leichte Verharzung der Allyldeivate beim Kochen mit konz Ameisensäure³⁾
- 4 Das Verhalten bei der Reduktion Siehe S 941, Anm 2

2 Quantitative Bestimmung der doppelten Bindung

Bei der quantitativen Bestimmung der Additionsfähigkeit un-gesättigter Körper wird man auf den Charakter der Substanz Rück-sicht nehmen

Befinden sich in der Nähe der Doppelbindung positive Reste, so wird man negative Addenden (Brom, Chlorjod) anlagern, im ent-gegengesetzten Falle studiert man das Verhalten der Substanz gegen naszierenden Wasserstoff

a) Addition von Brom an Doppelbindungen⁴⁾

Von den zahlreichen für diesen Zweck vorgeschlagenen Me-thoden erscheint diejenige von Parker Mc Ilhiney⁵⁾ als die ver-

¹⁾ Fichter und Sonneborn, B 35, 940 (1902) — Blaise u Courtot, Bull (3), 35, 580 (1906)

²⁾ Bruni und Tornani, Atti Linc (5) 18, 2 184 (1904), — Rimini, Gazz., 34 (2), 281 (1904) — Thoms, B 41, 2760 (1908)

³⁾ Semmler, B 41, 2185 (1908) — Weitere Methoden zur Unterscheidung dieser Atomgruppen siehe Eijkman B 23, 862 (1890) — Balbiano und Paolini, Rend Linc 11 (2), 65 (1902), 12 (2), 285 (1903) — Angeli und Rimini, Gazz 23 (2), 124 (1893) — 25, (2) 188 (1895) — Rimini, Gazz. 34, (2) 283 (1904) — Balbiano und Paolini, B 35, 2094 (1902) — 36, 3575 (1903) — Vorlander, Ann 341, 1 (1905) — Kobert, Z anal 47, 711 (1908)

⁴⁾ Allen, Analyst 6, 177 (1881) — Commercial Analysis, Second edit 2, 383 — Mills und Snodgrass, Soc chem Ind 2, 436 (1883) — Mills u Akitt, Soc chem Ind 3 65 (1884) — Levallois, C r 99, 977 (1884) — Levallois, Journ Pharm Chim 1, 334 (1887) — Halphen, Journ Pharm Chim 20, 247 (1889) — Schlagdenhaufen und Braun, Mont scient 1891, 591 — Obermüller, Z physiol 16, 143 (1892) — Parker Mc Ilhiney, Am Soc 16, 275 (1894) — Kliment, Ch Ztg 18, 641, 672 (1894) — Ch Rev 2, 2 (1894) — Hehner, Ch Ztg 19, 254 (1895) — Analyst 20, 40 (1895) — Ztg 5, 300 (1895) — Haselhoff, Ztschr Unters Nahr Gen 1897, 235 — Evers, Pharm Ztg 43, 578 (1898) — Schieber und Zelsche, Ch Ztg 23, 686 (1899) — Weger, Ch Ind 28, 24 (1905) — Petroleum 2, 101 (1906) — Möbier, Ztsch Ost Apoth Ver 45, 267 283 (1907)

⁵⁾ Am Soc 21, 1087 (1899) — Fred Bedford, Diss, Halle 1906, S 24

wertbarste, da sie gestattet, neben dem addierten auch das gleichzeitig substituierte, bzw. das als Bromwasserstoff wieder abgespaltene Brom zu bestimmen. Es werden folgende Lösungen verwendet

$\frac{2}{3}$ -Brom in Tetrachlorkohlenstofflösung

$\frac{1}{10}$ Thiosulfatlösung

2proz. Kaliumjodatlösung

10proz. Jodkaliumlösung

0,25—1 g Substanz werden in einer 500 ccm fassenden Flasche mit gut eingeriebenem Glasstopfen in 10 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst oder suspendiert, überschüssige Bromlösung (20 ccm) zugefügt, die Flasche verschlossen und ins Dunkel gestellt. Nach 18 Stunden wird die Flasche in eine Kältemischung gebracht, um ein partielles Vakuum zu erzeugen. In den Stopfen ist ein Geißler'scher Hahn mit einem Ansatzrohr eingeschmolzen, welches letzteres man in Wasser tauchen läßt. Öffnet man nun den Hahn, so wird Wasser in die Flasche eingesaugt, welches die Bromwasserstoffsäure löst.¹⁾ Man saugt etwa 25 ccm Wasser ein, verschließt den Hahn und schüttelt gut um.

Nun werden 20—30 ccm Jodkaliumlösung zugefügt und das in Freiheit gesetzte Jod nach Zusatz weiterer 75 ccm Wasser mit Thiosulfatlösung und Stärke titriert. Der gesamte Bromverbrauch entspricht dann der Differenz zwischen der dem Jod äquivalenten Menge Brom und der in der ursprünglich zugefügten Bromlösung enthaltenen, welche durch eine blinde Probe gleichzeitig bestimmt wird.

Nach Beendigung der Titration setzt man 5 ccm Kaliumjodatlösung zu, wodurch eine der bei der Reaktion entstandenen Bromwasserstoffsäure äquivalente Menge Jod in Freiheit gesetzt wird.

Man titriert diese Jodmenge und findet so die Menge an Brom, welche substituiert hat.

Alle benutzten Reagenzien müssen neutral reagieren.

Crossley und Renouf²⁾ empfehlen den nachfolgend beschriebenen Apparat (Fig. 232).

In den Kolben A wird die genau gewogene Substanz (1—1,5 g) in ca. 30 ccm trockenem Chloroform oder einem anderen passenden

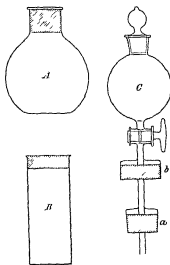


Fig. 232

¹⁾ Dieses Verfahren, welches ein etwas unbequemerer Vorgehen nach Ilhney ersetzt, ist recht praktisch.

²⁾ Soc. 93, 646 (1908)

Lösungsmittel gelöst, und der Kolben mit einem gewöhnlichen Kork verschlossen

Der Scheidetrichter C wird mittels des angeschmolzenen eingeschlifenen Stopfens b an B gesteckt und ca 25—30 g trockenes Chloroform und 3—4 g Brom genau hineingewogen

Dann wird B gegen A, das mittels a angesetzt wird, ausgetauscht, die Bromabsorption durchgeführt, dann wieder A gegen B ausgetauscht und die unverbrauchte Bromlösung zurückgewogen

b) Addition von Chlorjod (Bromjod)

Von Hubl¹⁾ hat die Fähigkeit einer alkoholischen Jodlösung, bei Gegenwart von Quecksilberchlorid schon bei gewöhnlicher Temperatur mit den ungesättigten Fettsäuren und deren Glyceriden unter Bildung von Chlorjodadditionsprodukten zu reagieren — wobei gleichzeitig anwesende gesättigte Säuren vollkommen unverändert bleiben — dazu benutzt, die Anzahl der Doppelbindungen in Fettsäuren zu ermitteln

Die absorbierte Jodmenge wird in Prozenten der angewandten Fettmenge angegeben, diese Zahl wird als Jodzahl bezeichnet

Diese „quantitative Reaktion“ bietet in der Analyse der Fette, Wachsauren, Harze und ätherische Öle, sowie des Kautschuks usw. ein wertvolles analytisches Hilfsmittel. Sie kann sich gelegentlich auch für wissenschaftliche Zwecke verwenden erweisen

Reagenzien 1 Die Jodlösung Es werden einerseits 25 g Jod, andererseits 30 g Quecksilberchlorid in je 500 ccm 95proz fuselfreien Alkohols gelöst, letztere Lösung, wenn nötig, filtriert und diese beiden Lösungen wohl verschlossen getrennt aufgehoben 24 Stunden vor Beginn des Versuches werden gleiche Teile der Lösungen vermischt

2 Natriumhyposulfitlösung Sie enthält im Liter ca 24 g des Salzes Ihr Titer wird nach Volhard in folgender Weise auf

¹⁾ Dngl 253, 281 (1884) — Morawski u Demski, Dngl 258, 51 (1885) — Benedikt, Z f chem Ind 1887, Heft 8 — Lenkowsitch, B 25, 66 (1892) — Weimans, Pharm Ztg 88, 219 (1893) — Ephraim, Z ang 1895, 254 — Wajs, Z ang 1898, 291 — Ztsch Unters Nahr Gen 5, 497 (1902) — B 31, 750 (1898) — Ch R 1898, 137, 1899 5 — Henriques u Kunne B 32, 347 (1899) — Fulda, M 20 711 (1899) — Kitt, Die Jodzähl, Jul Springer, Berlin 1901 — Ch Rev 10, 98 (1903) — Hanus Ztschr Unters Nahr Gen 4, 913 (1901) (mit Bromjod) — Gomberg, B 35, 1810 (1902) — Tolman und Munson Am Soc 26, 244, 954 (1903) — Sangle, Ferricis und Guinasse, Jour Pharm Chim (6), 17, 169 (1903) — Teychene, Jour Pharm Chim (6), 17, 371 (1903) — Millian, Seifens Ztg 31, 77 (1904) — Archbutt Ch Ind 23, 306 (1904) — Panchaud, Schweizer Wochenchr f Pharm Nt 9, 42, 113 (1904) — Hudson Cox u Simmons, Analyst 29, 175 (1904) — Harvev, Ch Ind 23, 306 (1904) — Ingle, Ch Ind 23, 422 (1904) — Sammler, Die ätherischen Öle 1, 98 (1905) — Van Leent, Z anal 48, 661 (1905) — Deiter, Apoth-Ztg 20, 409 (1905) — Graefe, Petroleum 1, 631 (1906) — Popow, Russ 38, 1114 (1907) — Masciotti und Blasi, Gazz 37, 1, 113 (1907) — Richter, Z ang 20, 1610 (1907) — Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette, 5 Aufl, Julius Springer, 1908, S 145

Jod gestellt. Man löst 3 8740 g Kaliumbichromat in 1 Liter Wasser auf und läßt davon 20 ccm in eine Stopselflasche fließen, in welche man vorher 10 ccm 10proz. Jodkaliumlösung und 5 ccm Salzsäure gebracht hat. Jeder Kubikzentimeter der Bichromatlösung macht dann genau 0 01 g Jod frei. Man läßt nun von der zu titrierenden Hyposulfitlösung aus einer Bürette so viel zufließen, daß die Flüssigkeit nur noch schwach gelb gefärbt erscheint, setzt etwas Stärkekleister hinzu und läßt unter jeweiligem kräftigem Umschütteln vorsichtig noch so lange Hyposulfitlösung zutropfen, bis der letzte Tropfen die Blaufärbung der Flüssigkeit eben zum Verschwinden bringt.

3. Chloroform, das durch eine blinde Probe auf Reinheit zu prüfen ist.

4. Jodkaliumlösung. Sie enthält 1 Teil des Salzes in 10 Teilen Wasser.

5. Stärkelösung, frisch bereitet.

Ausführung der Bestimmung. Man bringt die Substanz — 0 5—1 g — in eine 500—800 ccm fassende gut schließende Stopselflasche, löst in ca. 10 ccm Chloroform und läßt mittels der in die Vorratsflasche eingesetzten Pipette 25 ccm Jodlösung zufließen, wobei man die Pipette bei jedem Versuche in genau gleicher Weise entleert, d. h. stets dieselbe Tropfenzahl nachfließen läßt. Sollte die Flüssigkeit nach dem Umschwenken nicht völlig klar sein, so wird noch etwas Chloroform hinzugefügt. Tritt binnen kurzer Zeit fast vollständige Entfärbung der Flüssigkeit ein, so muß man noch 25 ccm der Jodlösung zufließen lassen. Die Jodmenge muß so groß sein, daß die Flüssigkeit nach 2 Stunden noch stark braun gefärbt erscheint.

Man läßt 12 Stunden im Dunkeln bei Zimmertemperatur stehen, versetzt mit mindestens 20 ccm Jodkaliumlösung, schwenkt um und fügt 300—500 ccm Wasser hinzu. Scheidet sich hierbei ein roter Niederschlag von Quecksilberjodid aus, so war die zugesetzte Jodkaliummenge ungenügend. Man kann jedoch diesen Fehler durch nachträglichen Zusatz von Jodkalium korrigieren. Man läßt nun unter öftemaligem Umschwenken so lange Natriumhyposulfitlösung zufließen, bis die wässrige Schicht und die Chloroformlösung nur mehr schwach gefärbt erscheinen. Nun wird etwas Stärkekleister zugesetzt und zu Ende titriert.

Gleichzeitig mit der Ausführung der Bestimmung wird zur Titrierstellung der Jodlösung eine blinde Probe mit 25 ccm derselben vollkommen konform der eigentlichen Bestimmung ausgeführt und die Titerstellung unmittelbar vor oder nach der Bestimmung der Jodzähl vorgenommen.

Die zahlreichen Modifikationen, welche für die Ausführung der Hublschen Methode vorgeschlagen sind (siehe die Literaturzusammenstellung auf S. 952), haben zu keinen wesentlichen Verbesserungen geführt, die Methode gibt nur dort quantitativ befriedigende Resultate,

wo sich (wie bei den Säuren der Fettreihe, dem Cholesterin usw.) stark positive Reste in der Nähe der Doppelbindung befinden, sie ist aber auch in fast allen anderen Fällen wenigstens qualitativ noch sehr wohl zu verwenden.

Am besten hat sich noch die

Modifikation von Wijs

bewahrt 13 g Jod werden in 1 Liter Essigsäure gelöst, filtriert und langsam so viel Chlor eingeleitet, bis der Titer verdoppelt ist, was sich auch am Farbenumschlag erkennen läßt.

Mit dieser Lösung arbeitet man ganz wie mit der Hublschen, nur ist die Reaktion in sehr viel kürzerer Zeit (meist schon nach einigen Minuten) beendet. — Oftmals empfiehlt es sich, zum Lösen der Substanz an Stelle von Chloroform Tetrachlorkohlenstoff zu nehmen.

Da auch die

Hanußsche Methode

in letzterer Zeit viele Anhänger gefunden hat,¹⁾ sei sie im folgenden nach der Vorschrift der schweizerischen Pharmakopoe mitgeteilt.

0,35 g zerriebenes Jod werden in ein 50 ccm fassendes Erlenmeyerkolbchen gebracht und dazu 4,0 g Brom gewogen. Es wird nun unter beständigem Umschwenken vorsichtig erwärmt, bis die Masse flüssig ist. Dann wird unter fortgesetztem Umschwenken rasch abgekühlt und nach vollständigem Erkalten das entstandene Bromjod in Eisessig gelöst. Nun wird die Lösung mit Eisessig auf 500 ccm ergänzt.

Zur Bestimmung der Jodzahl werden die betreffenden Mengen in eine 200 ccm fassende Flasche (mit eingeschliffenem Glasstopfen) abgemessen, die Substanz in 15 ccm Chloroform gelöst, und aus einer Bürette 25 ccm der Bromjodlösung zugegeben. Es wird tüchtig durchgeschüttelt und 15 Minuten stehen gelassen. Nach dieser Zeit gibt man 15 ccm einer 10proz. Kaliumjodidlösung hinzu und titriert dann unter tüchtigem Schütteln mit $\frac{n}{10}$ Natriumthiosulfat, bis die wasserige Lösung farblos ist.

Zu gleicher Zeit wird ein blinder Versuch ausgeführt, um den Titer der Jodlösung zu ermitteln. Es werden einfach zu 15 ccm Chloroform 25 ccm der Bromjodlösung zugegeben und nachher auf die gleiche Weise titriert.

Zur Ausrechnung der Jodzahl wird folgende Formel aufgestellt:

25 ccm Bi J verbrauchen	T ccm Natriumhyposulfit,
25 ccm Bi J + p g Substanz verbrauchen	t ccm „
p g Substanz verbrauchen also	(T — t) ccm „

1 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0,0127 \text{ J}$

$$\text{Jodzahl} = \frac{100 \cdot (T - t)}{p} \cdot 0,0127$$

¹⁾ Sie ist z. B. für die Pharm. helvetica Edit. IV vorgeschrieben. — Siehe auch Haller, Diss., Bern 1907, S. 25.

An Stelle der Zahl 0,0127 ist der jeweilige Titer der Thioisulfat-
lösung, berechnet auf Jod, zu setzen

Fumal- und Maleinsäure addieren gar kein Jod¹⁾, Croton-
säure 8 %²⁾, Zimtsäure 33 %³⁾, Styrcin 43 %⁴⁾, Allylkohol 85 %²⁾

c) Addition von Wasserstoff

Um die Menge des Wasserstoffes zu messen, welcher von dem
zu untersuchenden Reduktionsmittel (Zink, Magnesium usw.) ent-
wickelt wird, kann man sich eines von Moise und Keil¹⁾ an-
gegebenen Apparates bedienen, den man noch nach Bedarf ent-
sprechend modifizieren wird

Das von der Flasche A kommende Rohr (Fig 233) ist bei B
ausgezogen, und unterhalb der Verengung ist ein Stopfen von Glas-
wolle in dasselbe ein-
geführt. Die übrigen
Teile des Apparates be-
dürfen keiner Beschrei-
bung

Zuerst wird eine
gewogene Menge des
Reduktionsmittel (Zn,
Al usw.) in die Flasche
gebracht. Dann wird
der Quetschhahn E ge-
öffnet und der ganze
Apparat mit Wasser ge-
füllt. Nun untersucht
man den Apparat, um
sich zu überzeugen, ob
unter dem Stopfen F oder in der Glaswolle Gasblasen sitzen. Wenn
dies der Fall ist, so lassen sich dieselben gewöhnlich leicht vertreiben.
Falls sich dieselben nicht in anderer Weise entfernen lassen, so ver-
schwinden sie vollständig, wenn das Wasser in der Flasche einige
Augenblicke zum Sieden erhitzt wird. Dann bringt man das Eudi-
ometer über die Mündung des Gasleitungsrohres und läßt den größeren
Teil des Wassers, der in D zurückbleibt, durch den Apparat fließen.
Schwefelsäure von der im Laboratorium gewöhnlich benutzten Kon-
zentration (1 T Schwefelsäure auf 4 T Wasser) wird in das Reservoir
D gegossen, bis es nahezu voll ist. Dann wird der Quetschhahn E geöffnet
und das Wasser, welches den Apparat anfüllt, durch Schwefelsäure ver-
drängt. Die Einwirkung der Säure auf das Metall läßt sich durch
Erwärmen, Zufügen einer Spur Platinochlorid-
lösung usw. befördern

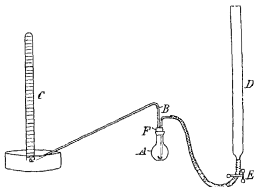


Fig. 233

¹⁾ Lewkowitsch, *Analysis of Oils and Fats*, II. Edit., S. 176

²⁾ Gomberg, B. 35, 1840 (1902)

³⁾ Fuida, M. 20, 711 (1898). Dort auch weitere Angaben

⁴⁾ Am. 6, 349 (1885) — Über die Wertbestimmung von Zinkstaub siehe
auch S. 921

Wenn statt Schwefelsaure Salzsäure verwendet wird, so empfiehlt es sich, dem Wasser in der Meßöhre etwas Atznatron zuzusetzen.

Wenn die Reaktion beendet ist, öffnet man den Quetschhahn E und entfernt den Inhalt der Flasche durch das Gasleitungsrohr.

Schließlich wird die Meßöhre in einen Zylinder mit Wasser gebracht und das Volum des Gases abgelesen.

Über den Apparat von Kaufler siehe S. 923.

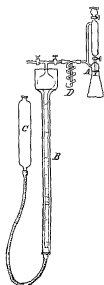


Fig. 234

De Koninck¹⁾ hat ebenfalls einen Apparat konstruiert, der auch noch analogen Zwecken dienen kann. Die zu analysierende Substanz wird in den Kolben A gebracht, man setzt dann den Aufsatz auf den Kolben und füllt bei geschlossenem unterem Hahn in die weitere Aufsatzöhre das die Zersetzung bewirkende Reagens, z. B. verdünnte Säure, ein und schließt den oberen Hahn. Die Hähne an der Burette B sind geöffnet, man füllt B mit Hilfe des Gefäßes C bis zur Nullmarke, welche an dem Capillarrohr oberhalb der Erweiterung der Burette angebracht ist, mit Wasser, schließt die Verbindung mit der äußeren Luft ab und läßt durch Öffnen des unteren Hahnes am Aufsatzrohr das Reagens in den Kolben einlaufen. Alles übrige ergibt sich leicht aus der Figur. Der erweiterte Teil der Burette B faßt 125, der graduierte 75 ccm. D ist ein durch kleine Messingfedern fest gehaltenes

Spinalgäß, das als Kühler für das entwickelte Gas dient.

In den meisten Fällen wird man übrigens auch mit dem S. 927 beschriebenen Verfahren von Baeyer und Villiger auskommen.²⁾

Methode von Bedford

Es ist dies eine Modifikation des von Sabatier und Senderens³⁾ angegebenen Verfahrens, nach welchem organische Substanzen in Dampf- oder Gasform zusammen mit Wasserstoff über fein verteiltes Nickel geleitet werden.

Dieses Verfahren läßt sich, wie Bedford fand, auch auf sehr schwerflüchtige Substanzen anwenden, wenn man letztere auf Bimssteinstücke, welche mit metallischem Nickel präpariert sind, allmählich auftröpfeln läßt und gleichzeitig Wasserstoff überleitet.

Die quantitative Bestimmung wurde dadurch ermöglicht, daß

¹⁾ Bull. Ass. Belges des chim. 17, 112 (1903). — Siehe hierzu Wohl, B. 37, 451 (1904).

²⁾ Für die Messung des bei elektrolitischen Reduktionen verbrauchten Wasserstoffs hat Tafel B. 33, 2218 (1900) einen Apparat angegeben.

³⁾ Eine Zusammenstellung der Literatur befindet sich in Ann. Chim. Phys. (8), 4, 319 (1905).

Das Wasserstoffgas passiert das zylinderförmige Glasgefäß E, welches vier Rohransätze α , β , γ , δ trägt. α ist eine eingeschmolzene Rohre, die sich nach innen mit rechtwinkliger Biegung fortsetzt bis etwa 6 cm vom Boden des Zylinders, außen wird α mit α^1 durch einen Kautschukschlauch verbunden.

Der Ansatz γ dient zur Füllung von F mit Wasserstoff, β ist die Austrittsöffnung, während der Ansatz δ durch einen längeren Kautschukschlauch mit dem Wassertrichter H verbunden wird.

W ist eine mit konzentrierter Schwefelsäure beschickte Trockenflasche, welche auch dazu dient, die Stärke des durchgehenden Gasstromes zu kontrollieren. Zwischen W und E befindet sich ein Driewegstück aus Glasrohr mit den Hähnen h^1 , h^2 , h^3 . Der Hahn h^1 dient zur Verbindung mit einem Stickstoff enthaltenden Gasbehälter, h^2 zur Verbindung mit einer den kaulischen elektrolytischen Wasserstoff enthaltenden eisernen Flasche.

S ist eine durch flüssige Luft kühlbare Glasschlange, welche zur Entfernung der letzten Spuren von Feuchtigkeit aus den Gasen dient.

In dem Apparate K, dem Katalysator, erfolgt die Anlagerung des Wasserstoffs an die durch Trichter T langsam eintropfende, ungesättigte Verbindung. Zu diesem Zweck sind die beiden zu einem Stück zusammengeblasenen Röhren des Katalysators, das weite Rohr k^1 (von 25 mm Durchmesser), das engere k^2 (10 mm im Durchmesser) mit präpariertem Bimsstein beschickt. Diesen mit Nickel präparierten Bimsstein stellt man folgendermaßen dar:

Reines Nickelcarbonat wird in einem Nickeltiegel durch starkes Glühen in Oxyd übergeführt, das Nickeloxyd mit wenig destilliertem (chlorfreiem) Wasser zu einem Brei angerührt und ausgegluhter Bimsstein in erbsengroßen Stücken in diese Masse eingetaugt. Nach gutem Durchrühren werden die einzelnen Bimssteinstücke mit der Pinzette herausgenommen und auf großen Uhrgläsern im Trockenschranke bei 95° getrocknet. Der Nickeloxyd Bimsstein wird dann in die Röhren k^1 und k^2 gefüllt, so daß die Schicht in jedem Rohre 11 cm Länge hat. Die Reduktion des Oxyds zu metallischem Nickel findet im Apparate selbst statt. Die Erhitzung des Katalysators auf bestimmte Temperatur erfolgt durch ein Ölbad.

Das Glasgefäß B mit dem angeschmolzenen Chlorcalciumröhren b ist ebenfalls mit flüssiger Luft zu kühlen und dient dazu, aus dem Katalysator entweichende Dämpfe der organischen Substanz zu kondensieren.

Ein zweites kleines Chlorcalciumrohr a steht in Verbindung mit dem Kupferoxyd enthaltenden Verbrennungsröhre V. Hier findet die Verbrennung überschüssigen Wasserstoffs zu Wasserdampf statt, welcher in dem Rohre A durch Kühlung mit flüssiger Luft kondensiert wird.

Das Chlorcalciumrohr c^1 ist an A angeschmolzen, U ist ein ebenfalls mit Chlorcalcium gefülltes Schutzrohr.

Mit dem in beschriebener Weise zusammengestellten Apparat wird nun in folgender Weise gearbeitet

Bestimmung des Inhalts der Meßflasche

Die genaue Ausmessung der zur Aufnahme des Wasserstoffs bestimmten Flasche F ist für das Verfahren von ausschlaggebender Bedeutung. Sie kann in doppelter Weise erfolgen

a) durch Auswägung der aus ihrer Umkleidung herausgenommenen Flasche mit destilliertem Wasser von bestimmter Temperatur, wozu dann noch der Inhalt der Rohrleitung $i^4 + a$ zuzuzählen ist, während das Volumen der Masse des in der Flasche befindlichen Rohres r^1 und des Korkes s abgezogen werden muß, oder

b) durch Füllung der Flasche F, inklusive Rohrleitung bis Ende a mit Wasserstoffgas, Verbrennung des letzteren zu Wasser und Berechnung des Volumens der Flasche aus dem Gewichte des Wassers.

Man erhält auf beide Arten für das Volumen fast identische Zahlen.

Zur Füllung dient kauflicher elektrolytischer Wasserstoff, welcher, um ihn sicher sauerstofffrei zu erhalten, vorher über glühendes Kupfer geleitet wurde. Dieser Wasserstoff wird in einer Glasrohrleitung fortgeführt, welche durch Kautschukschlauch mit γ zu verbinden ist.

Vorher wird F und die Rohrleitung bis zum Ende a mit ausgekochtem Wasser vollständig gefüllt und durch q^1 abgeschlossen, während die Verbindung von r^2 und r^3 unter Wasser gelöst wird. Das durch den Trichter H regulierbare Wasserniveau in E stehe bei Marke n^1 . Quetschhahn q^3 sei geschlossen, Hahn h^3 zunächst geöffnet und durch h^2 Verbindung mit der äußeren Luft hergestellt. Wenn die in E befindliche Luft vollständig durch Wasserstoff verdrängt ist, wird h^3 geschlossen, das Wasserniveau in E bis zur Marke n^2 gesenkt und q^1 geöffnet. q^3 muß jetzt geschlossen sein.

Es füllt sich nunmehr F mit Wasserstoff, indem das verdrängte Wasser aus i^2 ausfließt. Während der Füllung kühlt man F von außen durch kaltes Leitungswasser, dessen Abfluß aus dem Blechmantel durch einen Heber reguliert wird.

Wenn F gefüllt ist und daher Gasblasen aus i^2 austreten, wird der Wasserstoffzutritt verlangsamt, q^2 , dann q^1 geschlossen, q^1 geöffnet, h^3 langsam geöffnet und durch das wieder steigende Wasserniveau a eben abgeschlossen. Die Wasserstoffleitung wird bei γ unterbrochen, das Rohr γ durch ein Stückchen Gummischlauch mit Glasstopfen verschlossen, Zufuß und Abfluß des Kühlwassers in M wird abgestellt. Man läßt das Gas jetzt am besten über Nacht stehen und kann dann sicher sein, daß es die Temperatur des umgebenden Wassers angenommen hat. Man mißt nun diese Temperatur mit einem in Zehntelgrade geteilten Thermometer, notiert den Barometerstand und öffnet q^1 . Da der Wasserstoff in F unter einem geringen Überdrucke steht, so entweichen Gasblasen durch a nach

E, dessen Raum durch h^2 mit der Atmosphäre in Verbindung steht. Demnach steht jetzt das Gas in F unter Atmospharendruck, vermehrt um die kleine Wasser säule nn^1 (dieselbe beträgt gewöhnlich 4 mm = 0.3 mm Quecksilber).

Nach dem Ausgleiche des Druckes wird q^1 wieder geschlossen. E wird mit Stickstoff ausgespült, welcher durch h^2 zugeleitet werden kann.

Um nun den gemessenen Wasserstoff quantitativ zu verbrennen, wird die Schlange S mit einem kleinen Chlorcalciumrohr, dieses mit dem zuvor gewogenen Chlorcalciumrohr a durch ein Glasrohr verbunden. Das Chlorcalciumrohr a hat den Zweck, Wasserdämpfe zu absorbieren, welche zuweilen, wenn flüssige Luft in das Gefäß X fisch eingefüllt wird, aus dem Verbrennungsrohr V zurücktreten.

Die Verbrennung findet nun wie bei einer Elementaranalyse statt, indem das Wasserstoffgas über das in V befindliche glühende Kupferoxyd (in Drahtform) geleitet und der entstandene Wasserdampf in dem gewogenen Rohr A aufgefangen wird. Bei der großen Mengen des sich hier bildenden Wassers hat sich das mit flüssiger Luft gekühlte Absorptionsrohr A als praktisch bewährt, während Chlorcalcium als Absorptionsmittel schnell zerfließen würde.

Das Herausdrücken des Wasserstoffs aus F erfolgt nach Herstellung der Verbindung $1^2 1^3$ durch den Druck einer ca 2 m be tragenden Wasser säule. Die letzten Gasblasen sind aus der Flasche eventuell durch leichtes Ziehen des Rohres r^1 ohne Schwierigkeit zu entfernen. Man läßt schließlich das Wasser nach E übertreten, bis auch dieses Gefäß mit Wasser gefüllt ist. Dann wird q^1 geschlossen und der das ganze System der Apparate noch erfüllende Wasserstoff durch Stickstoff verdrängt.

Der Gasstrom wird so reguliert, daß in der Stunde 6 bis 7 Liter Wasserstoff zur Verbrennung gelangen. Letztere nimmt also eine Zeit von je $2\frac{1}{2}$ —3 Stunden in Anspruch. Während dieser Zeit ist die verdampfende flüssige Luft in den Gefäßen X und Z durch Nachfüllen zu ersetzen. Nach Beendigung der Verbrennung wird A abgenommen und bei e verschlossen, während man U bis zur Wägung verbunden läßt, letztere kann nach 2 Stunden, wenn das Eis aufgetaut ist, vorgenommen werden. a wird ebenfalls gewogen und ein etwaiges Mehrgewicht dem Wasser zugezählt.

Die Brauchbarkeit dieses quantitativen Reduktionsverfahrens wurde zunächst an ungesättigten flüssigen Verbindungen von zweifelloser Reinheit geprüft.

Von der flüssigen Substanz wurden 5—10 g in den Trichter T gegeben und mit diesem gewogen. Der Trichter wurde dann auf den Katalysator K aufgesetzt, nachdem zuvor der Nickelbimsstein reduziert war.

Die Reduktion wurde durch Erhitzen von K im Ölbad auf 275 bis 285° und Durchleiten von Wasserstoff, der durch Hahn h^2 direkt aus einer Wasserstoffbombe zugeführt wurde, bewerkstelligt. Während

dieser Operation war die Verbindung von K und B gelöst und K am Ausgangende mit einem kurzen Capillarrohr verbunden. Das Überleiten von Wasserstoff muß so lange erfolgen, als sich in dem Capillarrohre noch kondensiertes Wasser bemerkbar macht. Es ist ziemlich lange Zeit — ca. 8 Stunden — zur Reduktion erforderlich.

Ist der Nickelbimsstein in der Weise reduziert, so läßt man das Ölbad, ohne den Wasserstoffstrom zu unterbrechen, auf 180–170° abkühlen, setzt den gewogenen Trichter T auf, kühlt die Schlange S mit flüssiger Luft, schließt h_2 erlützt das mit Kupferoxyd beschickte Veröhrungsrohr und verdrängt den im Apparatsystem noch vorhandenen Wasserstoff durch Stickstoff, den man durch h^1 20 bis 25 Minuten lang einstromen läßt¹⁾. Nunnmehr wird K mit B und dadurch mit der anderen Hälfte des Apparatsystems verbunden, flüssige Luft in Y und Z gebracht, h^1 geschlossen und jetzt das gemessene Wasserstoffgas in F durch h^3 zugeleitet. Nach einigen Minuten wird h^4 , der Hahn des Trichters T, so weit geöffnet, daß etwa vier Tropfen in der Minute aus T auf den Nickelbimsstein fallen. Der Wasserstoffstrom wird dabei so reguliert, daß, wenn alles Öl eingetropft ist, noch $\frac{1}{2}$ Stunde lang Wasserstoffgas durch die Apparate streicht. Die Entfernung der letzten Reste Wasserstoff aus F und aus dem ganzen Apparatsystem erfolgt in der schon früher beschriebenen Weise.

Das Wasser ergibt sich auch hier aus der Gewichtszunahme von A + a, diejenige des Rohröhrchens a überstieg niemals 0,01 g. Durch Wägung des Tropftrichters nach der Analyse ergibt sich die Menge des angewandten Öles als Differenz.

Zur Gewinnung des Reaktionsproduktes, welches sich in den Nickelbimsstein eingezogen hat, läßt man den Katalysator nach Entfeinerung des Ölbadcs im Wasserstoffstrom (aus der Bombe) erkalten, schüttet den Inhalt in einen Soxhletapparat und extrahiert ihn mit Äther. Der Nickelbimsstein ist dann für neue Versuche zu benutzen, wenn er nur kurz vorher eine Stunde lang bei 250° im Katalysator mit Wasserstoff behandelt wird.

Es wurde beobachtet, daß mit bereits gebrauchtem Nickelbimsstein genauere Werte erhalten werden, während sie mit neu reduzierten Nickeloxyd etwas zu hoch ausfallen. Es liegt dies daran, daß Nickeloxyd unter den angegebenen Verhältnissen durch Wasserstoff bei 280° nicht ganz vollständig reduziert wird, so daß bei dem späteren Versuche noch etwas von dem gemessenen Wasserstoff zur Wasserbildung verbraucht wird, diese geringe Menge Wasser wird in B zurückgehalten. Das einmal bei Gegenwart organischer Dämpfe durch Wasserstoff reduzierte Nickel ist von diesem Übelstand frei. Bei der Reduktion nicht flüchtiger Substanzen, wie Ölsäure oder

¹⁾ Der Stickstoff, welcher vollständig sauerstofffrei sein muß, wird nach der Methode von Berthelot (Bull. (2), 13, 311 (1870) dargestellt und schließlich über glühendes Kupfer geleitet.

Lemolsäuren, soll die Gewichtszunahme von B nicht mehr als einige Zentigramme betragen.

Die Reduktion des Crotonsaureesters mit Wasserstoff z. B. wurde bei 165–170° ausgeführt. Da der Siedepunkt der Substanz niedriger liegt, so wurde die Form des Katalysators modifiziert, wie es die untere Skizze auf Fig. 235 darstellt.

Die Substanz tropft auf den erhitzten Nickelbimsstein in Rohr k^1 , und hier in Dampfform verwandelt und mit Wasserstoff gemischt über den in beiden Schenkeln des angeschmolzenen U-Rohrs befindlichen Nickelbimsstein geleitet, um dann in der abgekühlten Glaskugel B kondensiert zu werden. Die Abänderung des Katalysators besteht also nur in einer Verlagerung der Schicht von Nickelbimsstein.

Nach Beendigung des Reduktionsversuches mit Crotonsaureester befand sich fast die ganze Menge des Reaktionsproduktes in B, eine geringe Menge wird jedoch im Nickelbimsstein zurückgehalten, aus dem sich durch Extraktion ca. 0,2 g Öl gewinnen ließ. Das Reaktionsprodukt hatte den ausgesprochenen Geruch des Buttersäureäthylesters, siedete bei 120° und addierte keine Spur von Brom. Die Reduktion zu Buttersäureäthylester war also quantitativ verlaufen.

Die Procente Wasserstoff, welche eine ungesättigte Verbindung aufnimmt, bezeichnet Bedford als „Wasserstoffzahl“ in demselben Sinne, in welchem v. Hubl den Ausdruck Jodzahl gebraucht. Die Wasserstoffzahl ist freilich viel umständlicher zu bestimmen als die Jodzahl, einen großen Vorzug kann man aber in der nach dem neuen Verfahren bestimmten Konstanten deswegen erblicken, weil ihr eine wirklich glatt verlaufende und zu einem wohldefinierten Endprodukt führende chemische Reaktion zugrunde liegt, was bei Hubls Jodadditionsmethode keineswegs der Fall ist. Wie verschieden sich ungesättigte Säuren gegen Jod verhalten, wie wenig einfach der chemische Prozeß bei Hubls Methode, und wie schlecht definiert die Endprodukte dabei sind, haben besonders C. Liebermann und H. Sachse B. 24, 4117 (1891) betont.

Wenn daher die zur Fettanalyse so häufig benutzte Jodzahl bei Ölsäure und ihren Glyceriden einen der Theorie nahekommenden Wert ergeben mag, so ist man doch keineswegs berechtigt, ohne weiteres bei Säuren mit mehreren doppelten Bindungen, welche im reinen Zustand noch unbekannt sind, wie es bei der Linolensäure des Lemols der Fall ist, auf ein gleiches zu schließen.

Obci

3 Ketene

siehe Staudinger und Klever, B. 38, 1735 (1905), 39, 968, 3063 (1906), 40, 1145, 1149 (1907), 41, 594, 906, 1355, 1493, 1516 (1908) — Wilsmore und Stewart, Nature 75, 510 (1907) — Soc. 91, 1938 (1907) — B. 41, 1025 (1908)

Zweiter Abschnitt

Dreifache Bindungen.**1. Qualitative Reaktionen**

a) Charakteristisch für das Acetylen und seine einfach alkylierten Homologen und ebenso für die Acetylenalkohole¹⁾ und Aldehyde ist die Fähigkeit, mit ammoniakalischen Kupferoxydul- oder Silberlösungen²⁾ feste krystallinische Fällungen zu geben aus welchen beim Erwärmen mit Salzsäure die Kohlenwasserstoffe usw. regeneriert werden können. Die zweifach alkylierten Acetylene zeigen diese Reaktion nicht, ebensowenig die Di-Acetylene.

b) Mit Halogenen und Halogenwasserstoffsäuren verbinden sich diese Substanzen leicht, wobei 1 oder 2 Moleküle addiert werden. Lagern sich 2 Moleküle Säure an, so gehen beide Halogenatome an denselben Kohlenstoff.

c) Tertiäre Acetylenalkohole werden durch wässrige Kalilauge in ihre Komponenten, Kohlenwasserstoff und Keton, zerlegt (Favorsky), bei sekundären und primären tritt diese Reaktion im allgemeinen nicht ein³⁾.

d) Mit wässrigen (selbst sauren) Lösungen von Quecksilbersalzen entstehen nicht explosive Niederschläge, aus welchen durch Säuren Wasseradditionsprodukte der Acetylene (Aldehyd aus Acetylen, Ketone aus den Homologen) abgeschieden werden⁴⁾.

e) Mit Essigsäure entstehen beim Erhitzen auf 280° oder mit Wasser bei 325° dieselben Ketone⁵⁾. Die gleiche Reaktion tritt unter Kohlensäureverlust mit den entsprechenden Säuren ein⁶⁾.

f) Umlagerungen. Die Homologen des Acetylen von der Formel $R-C\equiv CH$, in welcher R ein primäres oder sekundäres Radikal bedeutet, werden durch alkoholisches Kali bei 170° in isomere Kohlenwasserstoffe mit zwei benachbarten Doppelbindungen verwandelt, wenn das Radikal R sekundär ist, und in isomere Kohlenwasserstoffe, in denen die dreifache Bindung erhalten bleibt, aber gegen die Mitte des Moleküls zu wandert, wenn R primär ist⁷⁾.

¹⁾ Darum der Name Propargylalkohol. Liebermann, Ann. 185, 278 (1865).

²⁾ Am besten eine alkoholische Silberlösung. Behal & Ch. (6), 15, 423 (1888). — Krafft und Reuter, B. 25, 2244 (1892).

³⁾ Moureu, Bull. (3), 83, 151 (1905).

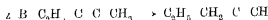
⁴⁾ Kutscherow, B. 14, 1540 (1881), 17, 13 (1884).

⁵⁾ Behal und Desgrez, C. r. 114, 1074 (1892). — Desgrez, Ann. chim. (7), 3, 209 (1894).

⁶⁾ Desgrez, Bull. (8), 11, 392 (1894).

⁷⁾ Favorsky, Russ. 19, 427 (1887). — J. pr. (2), 37, 382 (1888), 44, 208 (1891). — Krafft und Reuter, a. a. O. — Krafft, B. 29, 2236 (1896).

Eine Reaktion in entgegengesetzter Richtung tritt beim Erhitzen zweifach alkylierter Acetylene mit metallischem Natrium ein¹⁾



a) Über die Einwirkung von Ozon siehe S. 414

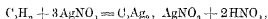
Einwirkung von Hydroxylamin auf die Acetylenamide amide und ester Moureu und Lazennec, C r **144**, 1281 (1907) — Vom Hydrazin Moureu und Lazennec C r **143**, 1239 (1906) — Addition von Jod an Acetylsäuren James und Sudborough, Proc **23**, 136 (1907) — Soc **91**, 1037 (1907)

Über Säuren der Formel R C C COOH siehe Moureu und Delange, C r **132**, 989 (1901), **136**, 551 753 (1903) — Moureu, Bull (3), **31**, 1193 (1904) — Moureu und Lazennec, C r **143**, 551, 596, 1239 (1906) — Bull (3), **35**, 843 (1906) — Feist Ann **345**, 109 (1906) — James und Sudborough, Soc **91**, 1041 (1907)

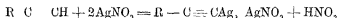
Über Säuren mit großem Abstand zwischen dreifacher Bindung und Carboxyl siehe Krieff, B **11** 1414 (1878), **29**, 2232 (1896), **33**, 3571 (1900) — Hazura, M **9** 469, 952 (1888) — Liebermann und Sachse, B **24**, 4116 (1891) — Holt und Baruch, B **26** 838 (1893) — Baruch, B **27** 172 (1894) — Arnaud Bull (3) **27**, 481, 489 (1902) — Haase und Stutzel, B **36**, 3601 (1903) — Perkin und Simonson Soc **91**, 820, 835 (1907) — Gardner und Perkin Soc **91**, 849, 854 (1907)

2 Quantitative Bestimmung der dreifachen Bindung

a) Nach Chavastelon²⁾ wirkt Silbernitrat in wässriger oder alkoholischer Lösung auf Acetylen nach der Gleichung



auf die homologen Acetylene nach der Gleichung



Man kann daher diese Kohlenwasserstoffe bestimmen, indem man die Menge der frei gewordenen Salpetersäure nach dem Filtrieren titriert

Die angewandte Silbernitratlösung darf nicht allzu verdünnt sein (nicht unter $\frac{n}{10}$)

b) Nach Arth³⁾ läßt sich in den Silberverbindungen der Acetylene das Metall leicht durch Elektrolyse bestimmen. Man löst die Salze zu diesem Zwecke in genügend konzentrierter Cyankaliumlösung

¹⁾ Favorsky, Russ **19**, 553 (1887) — Buchal, Bull (2), **50** 629 (1888) — J pr (2) **44** 216 (1891)

²⁾ C r **124** 1364 (1897), **125** 215 (1897) — Denassey, Ph C H **38** 600 (1897)

³⁾ Arth, C r **124**, 1534 (1897)

Bequemer ist noch die Methode von Dupont und Freundler,¹⁾ wonach die Substanz mit Königswasser eingedampft und so das Silber in Chlorsilber übergeführt wird — Siehe auch Kjaaff, B 29, 2238 (1896)

Dritter Abschnitt

Einfluß von neu eintretenden Atomen und Atomgruppen auf die Reaktionsfähigkeit substituierter Ringsysteme.

1 Die sogenannten „negativen“ Gruppen, nämlich die Halogene, die Nitrogruppe, Sulfo- und Carboxylgruppe wirken auf im Kerne befindliche Halogenatome lockernd, d. h. die betreffenden Halogenatome werden leicht gegen andere Reste austauschbar, sobald die negativen Gruppen zu denselben in Ortho- oder Parastellung treten,²⁾ namentlich aber, wenn zwei derartige Stellen besetzt sind

Ähnliche Verhältnisse zeigt der Pyridinkern insofern, als nur in α oder in γ -Stellung zum Stickstoff befindliches Halogen leicht vertretbar ist³⁾

Nach Maackwald ist das Halogen in den α - und γ -Chlorpyridinen besonders dann leicht beweglich, wenn sich zu ihm in Ortho- oder Parastellung noch andere negative Substituenten, wie Carboxylgruppen, befinden

2 E. Fischer hat einen entgegengesetzten Einfluß der Hydroxylgruppe auf die Beweglichkeit von Halogenatomen in der Purin-Gruppe konstatiert die hydroxylhaltigen Halogenpurine sind gegen Alkali und Basen bestandiger als die neutralen⁴⁾

Auch bei den Halogencarbostyriden ist die Stabilität des Halogens dem Hydroxylgehalte der Substanzen zuzuschreiben vorerst

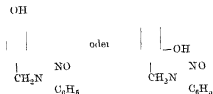
¹⁾ Manuel opératoire de chimie organique 1898, S. 80

²⁾ Körner Jb 1875, 345, 365 — Jacobson, B 14, 2114 (1881) — Lellmann, B 17, 2719 (1884) — Schöpf u. Fischer, B 22, 903, 3281 (1889), 24, 1889, 3440 (1890), 24, 3771, 3785, 3818 (1891) — Körner B 4, 4600 (1871), 5, 114 (1872), 15, 1233 (1882), 22, 604 (1890), 23, 458, B 346 (1890), 24, 2101 (1891), 25, 3006 (1892), 26, 580 682 (1893), 26, R 12 (1893) — Klages u. Stoip, J. pr. (2) 65, 564 (1902) — Ullmann und Oschwald, B 41, 2291 (1908)

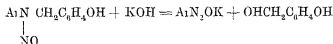
³⁾ Friedländer u. Ostermaier B 15, 332 (1882) — Knorr u. Antrick, B 17, 2870 (1884) — Lieben u. Hartinger, M 6, 315 (1885) — Friedländer u. Weinberg B 18, 1530 (1885) — Conrad u. Limbach, B 20, 952 (1887), 24, 1982 (1888) — Ephraim, B 24, 2817 (1891), 25, 2706 (1892), 26, 2227 (1893) — Maackwald, B 26, 2187 (1893), 27, 1317 (1894) — B 31, 2496 (1898), 33, 1556 (1900) — Sell u. Dootson, Soc 71, 1083 (1897), 74, 777 (1898), 75, 980 (1899) — Proc 16, 111 (1900) — Soc 77, 236, 771 (1900) — O. Fischer B 31, 609 (1898), 32, 1297 (1899) — O. Fischer u. Demeles, B 32, 1307 (1899) — Maackwald u. Meyer B 33, 1865 (1900) — Maackwald u. Chaim, B 33, 1895 (1900) — Bittner, B 35, 2933 (1902)

⁴⁾ B 32, 458 (1899)

man die OH-Gruppe oder ersetzt sie durch Chlor, so reagiert das entstehende Derivat wieder leicht mit Basen ¹⁾ Ortho- oder para-hydroxylierte Benzylarylnitrosokörper, z. B.



verlieren dagegen schon bei gewöhnlicher Temperatur durch ganz verdünnte Atzlösungen das Oxybenzylradikal unter Zerfall in Isodiazotate und Oxybenzylalkohol



während die entsprechenden Metaverbindungen beständig sind ²⁾

3. Durch die Anwesenheit von Methylgruppen in Ortho- und Parastellung wird die Abspaltbarkeit von Halogen befördert, durch Anwesenheit ihrer Homologen aber verzögert ³⁾

Ebenso verlieren die orthomethylierte Carbonsäuren, Ketone und Sulfosäuren leicht beim Erwärmen mit Schwefelsäure, Halogenwasserstoff oder Phosphorsäure die zwischenstehende Gruppe ⁴⁾

Umgekehrt werden Methylgruppen durch in o- oder p-Stellung befindliche negativierende Gruppen oder Atome reaktionsfähiger. So lassen sich die in α - oder γ -Stellung methylierten Pyridin-(Chinolin-)derivate mit Aldehyden aldolatig kondensieren. Die entstehenden Alkine gehen leicht unter Wasserabspaltung in Stilbazole über. Ähnlich wirkt Phthalsäureanhydrid ⁵⁾. Auch die in o- und p-negativ

¹⁾ Friedländer u. Muller, B 20, 2013 (1887) — Ephraim B 20, 2227 (1893)

²⁾ Bamberger u. Muller, Ann 813, 102 (1900)

³⁾ Klages u. Liecke, J pr (2), 61, 307 (1900) — Klages u. Stoip, J pr (2) 65, 564 (1902)

⁴⁾ Louise, Ann Chim Phys (6), 6, 206 (1885) — Elbs, J pr (2), 35, 465 (1897) — V. Meyer u. Muhr, B 28, 1270, 3215 (1895) — Klages, B 32, 1565 (1890) — Weiler, B 32, 1908 (1890) — Habl-Schult Heidelberg 1900 — Hoogewerf u. van Dorp, Koninklijke Akad. van Wetenschappen te Amsterdam 1901, 173 — J pr (2), 65, 394 (1902) — Siehe auch S 441

⁵⁾ Jacobson u. Reimer, B 16, 1082, 2602 (1883) — Doebner und Muller, B 18 1646 (1885) — Miller u. Spady, B 18, 3404 (1885) 19, 134 (1886) — Ladenburg, B 21, 3099 (1888), B 22 2583 (1889) — Matzdorff, B 23, 2709 (1890) — Ladenburg und Adam, B 24 1671 (1891) — Koenigs, B 31 2364 (1898), B 32, 223, 3599 (1899) — Ladenburg, Ann 301, 117 (1898) — Bach, B 34, 2223 (1901) — Koenigs u. Happe, B 35 1343 (1902), B 36, 2904 (1903) — Koenigs und Mengel, B 37, 1322 (1904) — Lipp und Richard, B 37, 737 (1904)

substituierte Toluole zeigen gegen Benzaldehyd eine derartige Reaktionsfähigkeit (Stilbenbildung) ¹⁾

4 Ähnliche Erhöhung der Reaktionsfähigkeit, wie bei Halogenen, wird bei von negativen Orthosubstituenten umgebenen Hydroxylgruppen in betreff ihrer Austauschbarkeit gegen Amine beobachtet ²⁾

Weitere einschlägige Beobachtungen siehe Jul Schmidt, Über den Einfluß der Kernsubstitution auf die Reaktionsfähigkeit aromatischer Verbindungen Stuttgart 1902, Ferd Enke — Siehe auch S 443

Vierter Abschnitt

Substitutionsregeln bei aromatischen Verbindungen.

1 Eintritt eines Substituenten an Stelle von Wasserstoff in ein Monosubstitutionsderivat des Benzols. ³⁾

Alle Gruppen, in welchen die Affinität des drückt am Benzolkern haftenden Atoms stark in Anspruch genommen ist, orientieren nach m—, diejenigen dagegen, in welchen das direkt am Benzolkern haftende Atom noch freie Affinität aufweist (ungesättigt ist), orientieren nach o— und p— (Fluisschein)

¹⁾ Ullmann und Gschwind, B 41, 2241 (1908)

²⁾ Cahours, Ann Chim (3), 27, 439 (1850) — Beilstein u Kellner, Ann 128, 168 (1863) — Salkowski, Ann 168, 1 (1872) — Hubner, Ann 195, 21 (1879) — Grasbe, B 13, 1850 (1880) — Thieme, J pr (2) 43, 461 (1891) — D R P 22547 (1882), 27378 (1883) 43740 (1880), 46711 (1888)

³⁾ Siehe vor allem Fluisschein, J pr (2), 66, 324 (1902) — Ferner Bertagnini, Ann 78, 106 (1851) — Gericke, Ann 100, 200 (1850) — Glaser u Buchanau, Z f Ch 1869, 193 — Nagel, Jb 1880, 404 — Ann 216, 326 (1882) — Eilenmeyer und Lipp, Ann 219, 228 (1883) — Rapp, Ann 224, 159 (1884) — Erdmann, B 18, 2712 (1885) — Flechl und Loh, B 18, 1179 (1885) — Otto, B 19, 2417 (1886) — Amsel und Hofmann, B 19, 1286 (1886) — Morley, Soc 54, 579 (1887) — Armstrong, Soc 51, 258, 583 (1887) — Fittig und Leoni, Ann 256, 86 (1889) — Crum-Brown und Gibson, Soc 61, 367 (1892) — Vaubel, J pr (2), 48, 75, 315 (1893), 52, 417 (1895) — Pinnow, B 27, 605, 3163 (1894), 28, 3043 (1895), 80, 2858 (1897) — Kehrman und Bau, B 29, 2364 (1896) — Swerts, C 2, 26, (1898) — Thiele, Ann 306, 138 (1899) — Holleman, Rec 15, 267 (1899), 19, 79, 188, 303 (1900), 20, 206 (1901), Proc 15, 176 (1899), 17, 246 (1901) — Kaufler und Wenzel, B 34, 2238 (1901) — Vorländer und Meyer, Ann 320, 122 (1901) — Schultz u Bosch, B 35, 1292 (1902) — Friedländer, M 28, 544 (1902) — Blankema, Rec 21, 327 (1902) — Montagne, Rec 21, 376 (1902) — Blankema Rec 23, 202 (1904) — Holleman, Chem Weekblad 3, 1 (1906) J pr (2) 74 157 (1906) — Kauffmann, J pr (2) 67, 334 (1903) — Fluisschein, J pr (2) 71, 407 (1907), 76, 175, 185 (1907) — Obermiller, J pr (2), 75, 1 (1907)

Für das gegenseitige Verhältnis der gebildeten Mengen der o- und p-Verbindung ist in erster Linie die Molekülgröße des ersten Substituenten maßgebend (Kehimann¹⁾)

Es dirigieren demnach ausschließlich oder hauptsächlich nach m-

—SO ₃ H	—CN	—CH ₂ N(C ₂ H ₅) C ₆ H ₅
—SO ₃ C ₆ H ₅	—CF ₃	—CHO
—NO ₂	—COCH ₂ Br	—COOH
—NH ₄ OSO ₃ H	—CH(NH ₂)COOH	—COCH ₃
—NH ₄ ONO ₂	—CO NH CH ₂ COOH	—CH—NOH

(fünfwertiger Stickstoff)

O

Nach o und p dirigieren (ausschließlich oder hauptsächlich)

—Cl	—NHNO ₂	—CH ₃ und seine Homologen
—Br	—N=N—	—CH ₂ Cl
—J	—N=N—	—CH ₂ COOH

O

—Fl	—NHCOCH ₃	—CH ₂ CH ₂ COOH
—S R	—NHCONH ₂	CH ₂ CHOHCOOH
—OH	—CH—CH(COOH)—CH ₂	

—NH ₂	O	—CO
------------------	---	-----

(dreiwertiger Stickstoff)

—CH ₂ OR	—CH ₂ CN
—CH ₂ CH(NH ₂)COOH	—CH ₂ NHCOCH ₃
—CH(SCN)CH ₂ SCN	—OCH ₃
—CH=CRR ₁	
—C ₆ H ₄ OH	

—OPO

OH(R)

Auf Grund der Weinschen Anschauungen²⁾ erklärt Flaurichin diese Verhältnisse folgendermaßen: Haftet ein Substituent, z. B. Halogen, stark an einem Benzolkohlenstoffatom, d. h. stärker als Wasserstoff, so kann dieses an die beiden Ortho C Atome weniger Affinität abgeben als wenn es mit Wasserstoff verbunden wäre, die o Atome werden daher mehr freie Affinität besitzen und mit einem Teile derselben die m-Atome fester binden, welche dadurch weniger

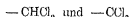
¹⁾ B 21, 3115 (1888), 23 130 (1890) — J pr (2), 40, 257 (1880), 42, 134 (1890)

²⁾ Beiträge zur Theorie der Affinität und Valenz, Zürich 1891

Affinität für das p-Atom übrig behalten, letzteres muß demzufolge auch freie Affinität aufweisen

Tritt nun ein neuer Substituent an das Molekül heran, so wird derselbe von den Stellen größter freier Affinität, d. h. von den o-Atomen und dem p-Atom, angezogen werden, es erfolgt dort zunächst Addition, sofort darauf Abspaltung von Wasser, resp. Halogenwasserstoff und Bildung eines o- resp. p-Disubstitutionsproduktes. Haftet dagegen ein Substituent, z. B. die Sulfogruppe, schwach am Benzolkohlenstoff, so wird dieser die o-Atome stark binden. Letztere binden dann die m-Atome schwach, diese dagegen das p-Atom stärker, die Reaktion erfolgt in m-

Im allgemeinen ist die Stellung des eintretenden zweiten Substituenten von der größeren oder geringeren Negativität desselben (und des ersten Substituenten) abhängig, es werden aber die Gruppen



in m- nitriert und in p- chloriert

2. Eintritt weiterer Substituenten in den mehrfach substituierten Benzolkern ¹⁾

Beim weiteren Chlorieren, Nitrieren usw. von 1,2- und 1,4-Verbindungen entstehen dieselben 1,2,4-Verbindungen. Aus 1,3-Verbindungen werden 1,3,4- und 1,2,3-Derivate. Sind beide Substituenten Gruppen von stark saurem Charakter (wie im m-Dinitrobenzol), so entstehen 1,2,5-Derivate.

Wird ein 1,2,4-Derivat weiter substituiert, so werden gewöhnlich unsymmetrische Tetraederivate 1,2,4,6 gebildet.

Nach Vaubel ²⁾ begünstigt OH und NH₂ den Eintritt von naszierendem Brom in o- und p-Stellen, zwei derartige Gruppen in m-, so wirken sie vereint zugunsten der Bromaufnahme in diese Stellungen, verhindern sie aber, wenn sie sich in o- oder p-Stellung zueinander befinden. Sie wirken also schützend auf die zu ihnen in m-Stellung befindlichen Kohlenstoffatome.

Ähnlich erleichtern ³⁾ zwei in m-Stellung stehende CH₃-Gruppen den Eintritt von NO₂ und Br.

Die Alkyl- und Acetylderivate der genannten Gruppen NH₂ und OH üben einen geringeren orientierenden Einfluß aus. Die Substituenten CH₃, NO₂, Halogen, SO₃H, COOH, N=N R, N=N Cl verhindern den Eintritt des Broms nicht, falls dieselben in o- und p-Stellung zur NH₂- oder OH-Gruppe stehen.

¹⁾ Siehe namentlich Schmidt, Einfluß der Kernsubstitution auf die Reaktionsfähigkeit aromatischer Verbindungen, S. 286, 357, 363.

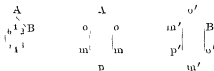
²⁾ Vaubel, J. pr. (2), 49, 75, 315 (1894), 52, 417 (1895).

³⁾ Blanksma, Rec. 21, 327 (1892).

Dabei sind in den letzteren Fällen COOH- oder SO₃H-Gruppen selbst durch Brom oder NO₂ ersetzbar

Holleman¹⁾ gibt die allgemeine Regel „Der dirigierende Einfluß, welchen jede allein im Benzolringe befindliche Gruppe ausübt, wird durch den Hinzutritt einer zweiten verändert“

Um für eine Verbindung C₆H₄ABC das prozentuelle Verhältnis der sich durch den Eintritt von C in die Verbindung C₆H₄AB bildenden Isomeren zu bestimmen,



ermittelt man die Mengen der durch den Eintritt von C in C₆H₅A und in C₆H₅B entstehenden Isomeren

Ist das Verhältnis bei der Verbindung C₆H₅A

o Ortho m Meta p Para,

und bei C₆H₅B

o' Ortho m' Meta p' Para,

so wird z. B. die Tendenz zum Eintritt von C in die Stellung 3 durch das Produkt

mo'

ausgedrückt, allgemein nimmt die neue Gruppe stets den Platz ein, für welchen dieses Produkt den größten Wert hat

Tritt z. B. in ein o- oder p-Nitrophenol²⁾ eine weitere Nitrogruppe ein, so werden OH und NO₂ ihre Wirkungen verstärken, bei den m-Nitrophenolen aber wirken sie in entgegengesetztem Sinne, und es überwiegt der Einfluß der Hydroxylgruppe, so daß trotz des sonst bemerkbaren Widerstandes gegen die Bildung von Orthodinitroderivaten die Substitution in o und p-Stellung zur NO₂-Gruppe erfolgt

Einfluß des Lösungsmittels auf den Verlauf der Nitrierung Schwalbe, B 35, 3301 (1902)

3 Eintritt von Substituenten in den Naphthalinkern

Beim Naphthalin hat jedes der C-Atome, welche beiden Kernen gemeinsam sind, drei Ortho C-Atome abzusättigen, von den übrigen hat jedoch jedes nur zwei Ortho C-Atome zu binden die α Atome müssen dabei freie Affinität besitzen und jede Substitution in α -Stellung erfolgen,³⁾ wenigstens bei gewöhnlicher Temperatur

¹⁾ Rec 18, 267 (1890), 19, 79, 188, 364 (1900), 20, 206 (1901)

²⁾ Oder einen Nitrophenoläther Kaufler und Wenzel, B 34, 2238 (1901)

³⁾ Fluisscheim, J pn (2), 66, 328 (1902) — Vgl Thiele, Ann 306, 138, (1899)

Im besonderen ist das folgende zu beachten ¹⁾

a) Eintritt von Sulfogruppen ²⁾

Niedrige Temperatur führt zu α -Sulfosäuren, höhere zu β -Sulfosäuren. Anwendung von rauchender Schwefelsäure ermöglicht den Eintritt der Reaktion bei niedrigerer Temperatur ³⁾

Trifft eine zweite Sulfogruppe ein, so geht sie nicht in Ortho-, Para- oder Peristellung zur ersten Sulfogruppe (Regel von Armstrong und Wynne⁴⁾). Analog sind die Verhältnisse bei den Chlor-, Nitro-, Amino- und Oxyderivaten des Naphthalins, sowie bei den Aminonaphtholen und Oxynaphthoesäuren

α -Chlornaphthalin gibt bei niedriger Temperatur 1,4- und 1,5-, α -Chlornaphthalinsulfosäure bei 160—170° 1,6- und 1,7- und α -Chlornaphthalindsulfosäure bei 180—190° 1,2,7- und 1,4,7 Sulfosäure

β -Chlornaphthalin liefert 2 Chlornaphthalin-8 sulfosäure als Haupt- und 2 Chlornaphthalin-6 sulfosäure als Nebenprodukt

α -Nitronaphthalin gibt bei 100° neben etwas 1,6- und 1,7 Sulfosäure 1,5-Nitronaphthalinsulfosäure als Hauptprodukt. α -Naphthol und α -Naphtholsulfosäuren werden zuerst in α_2 , dann in β_1 , schließlich in β_4 sulfoniert, α -Naphthylamin und dessen Sulfosäuren geben zuerst α_2 , dann α_3 , endlich β_3 , β_4 und β_1 substituierte Derivate

β -Naphthol und seine Sulfosäuren werden bei niedriger Temperatur in α_1 und α_4 , bei höherer in β_3 und β_4 sulfoniert ⁴⁾

β -Naphthylamin und seine Sulfosäuren liefern bei niedriger Temperatur α_3 und α_4 , bei höherer Temperatur β und β_4 -Sulfosäuren. Di- und Polysulfosäuren dirigieren auch nach α_1 , α_2 und β_3

Bei den α -hydroxylierten Naphthylaminen (Aminaphtholen) und den α -Naphtholsulfosäuren gilt auch die Regel von Armstrong und Wynne, aus der 2,1,3,7- β -Naphthylaminosulfosäure entstehen aber neben 2,3,5,7-Trisulfosäure 2,3,6,7- und 2,1,3,6,7-Tetrasulfosäure⁵⁾ aus β -Naphthol- β mono oder -disulfosäure F 2,1,3,6,7- β -Naphtholtetrasulfosäure⁶⁾ und aus 1-Naphthylamin 3,6,8 Trisulfosäure eine Naphthylamintrisulfosäure 1,8,3,4 (?) 6,7)

Die scheinbare Wanderung der Sulfogruppe ist so zu erklären, daß die durch den Sulfonierungsprozeß verdünnte Schwefelsäure un-

¹⁾ Siehe namentlich A. Winther, Patente der organ. Chemie, Gießen, Topelmann, I, 736 (1908)

²⁾ Sulfierungsregeln für die Naphthalinreihe Armstrong und Wynne, Proc. 1890, 130 — Cleve, Ch. Ztg. 1, 785 (1893) — Eidmann, Ann. 275, 194 (1893) — Julius, Ch. Ztg. 1, 180 (1894) — Dressel und Kothe, B. 27, 1103, 2137 (1894)

³⁾ Merz und Weith, B. 8, 195 (1870) — Ebert und Merz, B. 9, 592 (1876) — Palmaer, B. 21, 3260 (1888) — D. R. P. 50411 (1889), 45229 (1889) — Houlding, Proc. 7, 74 (1891) — D. R. P. 63015 (1892), 75432 (1894), 76396 (1894), 74744 (1894)

⁴⁾ Di- und Polysulfosäuren auch in β_2

⁵⁾ D. R. P. 81763 (1895)

⁶⁾ D. R. P. 78569 (1894)

⁷⁾ D. R. P. 84139 (1895)

stande ist,¹⁾ *c*-ständige Sulfogruppen bei höherer Temperatur wieder abzuspalten, während die bei höherer Temperatur entstehenden β -Sulfosäuren auch weit widerstandsfähiger sind und dabei nicht rückwärts zerlegt werden können

b) Eintritt von Nitrogruppen

Naphthalin und seine Sulfosäuren werden vorwiegend in α -Stellung nitriert. Bei der weiteren Nitrierung entsteht aus 1 Nitronaphthalin 1 5- und (wenig) 1 8-Dinitro- und weiterhin ein Gemisch von Tri- und Tetranitronaphthalinen. Bei sehr vorsichtiger Nitrierung und starker Kühlung kann man auch 1 3 Dinitronaphthalin erhalten.²⁾

Die Nitrogruppe sucht beim Eintritte in 1 Sulfosäuren zuerst die Stelle 8, dann 5.³⁾ Bei 2-Sulfosäuren ebenfalls die Stellen 8 und 5, neben Stelle 4. Sie vermeidet die Orthostellen zur Sulfogruppe.⁴⁾ Eine zweite neuentstehende Nitrogruppe geht nicht in Parastellung zur ersten.⁵⁾

In vereinzelten Fällen tritt (meist als Nebenreaktion) auch Substitution in β Stellung ein.

So entsteht aus $\alpha_1 \beta$ -Naphthalindisulfosäure etwas β -Nitronaphthalin- $\alpha_2 \beta_1$ -disulfosäure,⁶⁾ aus $\alpha_1 \alpha_2$ -Disulfosäure β_1 -Nitronaphthalin- $\alpha_2 \alpha_1$ -disulfosäure,⁷⁾ aus α_1 -Nitro- $\beta_2 \alpha_1$ -disulfosäure $\alpha_1 \beta_3$ -Dinitro- $\beta_2 \alpha_1$ -disulfosäure.⁸⁾

Über die Nitrierung von Naphthylaminen und Naphthylaminsulfosäuren siehe A. Winther, Patente der organischen Chemie I, 742 (1908).

4 Eintritt von Substituenten in den Anthrachinonkern

Die Sulfogruppe tritt hier fast ausnahmslos⁹⁾ in die β Stellung, läßt man aber die Sulfurierung bei Gegenwart von Quecksilber vor sich gehen, so findet der Eintritt der Sulfogruppe in α Stellung statt, unter intermediärer Bildung von σ -Mercuroanthrachinon.¹⁰⁾

Siehe hierüber Iljinsky, B 36, 4194 (1903) — Schmidt, B 37 66 (1904) — D R P 149801 (1904) — D R P 157123 (1904) — D R P 170329 (1906) — D P A W 24756 (1905), 23785 (1906), 23786 (1906)

Erleichterung der Abspaltung von Sulfogruppen durch Quecksilberzusatz D R P 160104 (1905)

¹⁾ Siehe S 441

²⁾ D R P 100417 (1899)

³⁾ D R P 40571 (1885)

⁴⁾ Cleve, B 19, 2170 (1886), 21, 3204, 3271 (1888) — D R P 27346 (1893), 45776 (1888), 56058 (1891), 61171 (1892), 70857 (1893), 75432 (1894), 82563 (1895)

⁵⁾ D R P 70019 (1893), 67017 (1893), 85058 (1895)

⁶⁾ D R P 45776 (1888) — Schultz, B 23, 77 (1890)

⁷⁾ D R P 65997 (1892)

⁸⁾ Friedländer und Kielbasinski, B 29, 1082 (1896)

⁹⁾ σ Oxyanthrachinon liefert eine σ - β -Disulfosäure, Anthracin eine $\alpha\alpha$ $\beta\beta$ Trisulfosäure D R P 141296 (1903) — Geringe Mengen von α Sulfosäuren entstehen übrigens auch sonst nebenbei. Pergel, J pr (2) 18, 174 (1878) — Dunschmann, B 37, 331 (1904) — Liebermann und Plenz, B 37, 646 (1904)

¹⁰⁾ Dimroth und Schmaedel, B 40, 2411 (1907)

Sachregister

Abkürzungen Acet = Acetylierung — Alk = Alkyl — D = Darstellung —
 El = Elementaranalyse — Geh = Gehalt — K = Konstante —
 Kr = Kristallisation, Kristallisationsmittel — Lsg = Lösungsmittel —
 Ox = Oxidation — Red = Reduktion — Z = Zinkstaubdestillation

- Abbau Carbonaamen 443,
 Imide 857, Methylketone
 393, Sauramide 850, Ter-
 pine 396, von Subst m
 diefach Bdg 414 durch
 Ox 382
- Abietinsäure 23
- Abnorme Absorption elekt
 Schwingungen 496
- Dibenzolsulfonamide
 764
- Neutralisationsplano-
 mene 613, 824, 825
- Reaktionen von Ammon
 Bas 824ff
- Abnormer Verlauf der Al-
 kylierung 478
- Abpressen 33
- Absaugen 33
- Abscheulen von Ammo-
 nien 801
- Absorptionsapparate für
 El -An 155, 167, 202,
 nach Bärenfänger 190,
 Dennstedt 174, Pelig-
 got 193, Will-Vairan-
 t'app 193
- Abspaltung, Alkylamin 833,
 Ammoniak 815, Carboxyl
 561, 564, 966, NO₂-
 Gruppe 786, Sulfogruppe
 441, 966, 971, 972
- Acetalbildung 618, Alde-
 hyde 408, Alkylenoxyle
 748
- Acetaldoxim 636
- Acetamid 18
- Acetanilid 106
- Acetantranilsäure 390
- Acetessigsäure 559, 663 u
 Ammoniak 560 u Oxime
 641, Oximier 638, Kr 18
- Acetessigsäure 562
- Acethammamylather 738
- β Acetocholgalaktose 88
- Acetodiphosphorige Säure
 287
- Acetol = Oxyceton
- Acetolva 505
- Aceton, Acetalis 620, Entf
 84, Bad 77, u Amine 772,
 Ki 15 21, Kul 116,
 Nachw 394, Best 394,
 z Extrakt 0, Los 84, 215,
 527, 760, 917, im Per-
 mung 383, 408, 934 u
 fuchsmischw 8 661, Di-
 azobenz 663, Oxime 641,
 Stodok 377
- Acetoncarbonsäureester
 589
- Acetonoxalsäureester 88
- Acetonol 591
- Acetonoxalsäureester 620
- Acetonsemicarbazone 644
- Acetonylacetone 74
- Acetophenon 659, Los 15,
 Red 429
- Acetolind 693
- Acetyl, Nachw 510, Best
 510, m Magnesia 516,
 Baryt 515, am Stickst
 519, n Perkin 523, 524,
 n Wenzel 518, Rest-
 methode 433
- Acetylaminooxyanthracen-
 non 80
- Acetylathylquercetin 732
- Acetylbiomphenylhydrazin
 625, 626
- Acetylchlorid, Ki 17, Reim-
 ing 490, z Acetyl 499,
 f Amine 756, Diacetylhet
 758, und Enolo 494,
 Ketone 769 mit Alk
 450, 498, Isomtrik 918,
 Oxime 908, Beckmann-
 sche Uml 910
- Acetyldeivate D 499 756
- Verseifung 510, Isolie-
 rung 509, d j-Keton
 sauren 709, Oxime 907
 908, 912
- Acetylidenzylmethan 575
- Acetylthioxy pyridin 511
- Acetylen, Best 85, 964,
 Deivate 963, Aldehyde
 963, Alkohole 963, Amide
 964 Ester 964, Nitile
 964 Säuren 964
- Acetylentetrachlorid 1b
- Acetylfluorid 271
- Acetylglucosamin 523
- Acetylglucosamin 522
- Acetylglukol 511, 514
- Acetylierung von Hydroxyl
 499, Amm 756, durch
 Umkryst 24, von Hy-
 diazok 801, als Reim-
 28, unter Umlag 449, n
 Schotten - Baumann
 502, mit Thioessigsäure
 758 oxydierende 384,
 reduzierende 431, O-Ace-
 tyl 505
- Acetylhomammoniumsäure-
 ester 465
- Acetylulkoanthracenflavin
 saure 432
- Acetylphenylhydrazin 622,
 759, u Chinone 702
- Acetylschwefelsäure 505
- Acetylsemicarbazid 646
- Acetylsuperoxyd 926
- Acetylterebinsäureester 511
- Acetyltriomphenol 519

- Acetylphenylcarbinol 509, 511
 Acetylvanillin 502
 Acidität der Phenole 484
 Acridinumbasen 24
 Acridinsulfonsäure 11
 Acroleinacetal 410
 α -Acroso 430
 α -Acroso 431
 Acrylsäure 542, Ester 945, Umlag. Alkylierung 919
 Acylieren, Hydroxyl 497, Amine 755, sek. Am 813, Hydrazine 877, 878, 881, Enole 500, β -Diketone 698, Oxime 908, 912, mit Phosgen 537, zum „Schützen“ 388
 Acylphenylhydrazide 882
 Acylschwefelsäuren 505, 587
 Additionsmethode 522
 Additionsreaktionen d. Aldehyde 663, Alkylenoxyde 715, 748, Saureanhydride 663
 Adsorption 771
 Adsorption fñ. von Gasen 60, durch Kohle 63, 65, A's - Gleichgewicht 5
 Aktiver Sauerstoff, Best 925, 927, 928
 — Wasserstoff, Best 551
 Alanna 501, Furoylhar 762
 Alarwasser, Kr 10
 Albumosen 18, 801
 Aldehydalkohole 747 —
 Siehe auch Aldosen
 Aldehydammoniak 630, 666
 Aldehyde, Nachw 617, 660, Best 674, n. Rippe 665, Tiemann 666, als Hydrovams Cu 673, mit H_2O_2 687, Acetalis 408, 619, 620, Bild 384, 391, 461, Abscheid in Naphthol nat 607, Diacetat 505, Ox 391, 408, Red 428, 430, und Amine 818, Anilino benzylamin 773, Diamine 804, 807, Diazomethan 692, Hydrazine 878, Phenylhydrazin 621 ff, 624, Dimethylhydrazin 670, Kohlenstoffsäure 676, Oxidhydrochione 491, Semiovariazid 655, Zinkalkyl 669 Lophinbild 663, Spektroskop. Unters. von Ketonen 679 Spez. Reakt 660, B d. Ozon 409 410, 411
 o-Aldehydoparaoxybenzoesäure 464
 Aldehydsäuren, Anilide 561, Dobner'sche Reakt 676, Est 589, u. Diazomethan 593, Kal 426, Oxim 638, Ox 391, 422 u. Nitroprussid 658
 Aldolkondensation 607, von Nitrosoverbdg 900
 Aldosen 713, 715, 717 u. Methylphenylhydrazin 630, Resorcin 717, Best n. Romijn 717, neben Ketosen 719
 Aldovams 636, Konfig. Best 907
 Aldovamsanten 638
 Alizarin 422, 436, Athol 482, 483
 Alizarinstellung 487
 Alkaliblauf 574
 Alkalien u. oxal. Ather 747, α -Diketone 695
 Alkalischmelze 193, 416
 Alkalimischelstele Phenole 484, 832
 Alkaloide 794, Bulow'sche Reakt 882, Dehydr 401, Silberspieg 660, Spalt d. Essigs. Anh 504
 Alkane 966
 Alkohol, Rein 513, 514, Trocken 82, Ka 12, 21, 23, 24, 26, 88, 509, 511, 908, Entf 80, 83, K L T 134, Siedel 377, Los f. Permang 383, 934, Alkalibalt z. Umkr 13, 865, und arom. Diazok 562, Addit. an Doppelbind 945, 946, — Dampfdestill 74 429
 Alkohole 447, Mol.-Gew.-Best 450, Rein 543, Kal 417, 418, 449, Ox 391, 406, mit Natriumalkal 460, Einw. auf Kupfer 403, 460, auf Grignard's Log 459, Diazomethan 592, Oxime 641, Oximacetate 908, Säureanhydr 603, — der Wacharten 451, Trenn v. Ketonen 429, Aldehyden 430, Krvoak. Verh 347
 Alkoholische Lauge, D 512, 513, z. Kal 420, — Salzsäure 583, 594, Schwefelsäure 255, 276
 Alkoholmethode 862
 Alkoholyse 478, 509, 511, 908
 Alkyl am Stickstoff 83, Absp 726, Nachw 833, Best 834, — Wanderung 489, 829, 834, 839, Reakt. Fehlgk 966, 967
 Alkylamine, B 856, Konst 835
 Alkylammoniumhydrate 823, 843
 Alkylbenzamidobenzylaniline 848
 Alkylchloridumhydrate 827, 844
 Alkylene 455 505
 Alkylenoxyde 744
 Alkylfluorindine 760
 Alkylierung der Amine 819 ff, Hydroxyle 546, Hydrochinone 491, Oxidhydrochinone 491, Pyrogallole 491, Phloroglucine 481, Resorcine 489, Reduzierende 488, z. „Schützen“ 388, d. Oxime 912
 Alkylindolcarbonsäuren 881
 Alkylisnaphthochinoline 674
 Alkylisnaphthochinonmischungen 673, 674
 Alkylphloroglucine 481, 492
 Alkylpyridiniumhydrate 827
 Alkylpyridone 641
 Alkylschwefelsäuren 452
 Allantoin 6
 Alleotropen Verbindungen 493
 Allophanesäureester 769
 Alloxan 664
 Allylalkohol 13, 955
 Allylamin 411
 Allylsäure 946
 Allylgruppe 9, 941, 960
 Allylphenylhydrazin 883
 Allylsäure 805, 807, 930
 Allylsulfid 244
 Alon 10, 24
 Alkylierung von Oximen 912

- Aluminium Best 247, Alkoholate 669, Chlorid 18, 482 744 Sulfat 8 384, Pulver z Red 438, 942 Amalgam, D 83, zum Trockn 83, z Red 413, 490, 913, z Abep v Sulfogr 442
 Aluminiumnatrium 247
 Amersensäure 17, 935 z Entf v Feimang 384, Thionylchl 534, Gefrierp 346, 347 Siedek 377, u Allyl 950, Semidine 894, Methyl ester 17 77
 Amidchloride 854
 Amide siehe Säureamide
 Amidosäuren 555, Ester 856
 Amidovine 828, Ather 829, Cu-Salze 829
 Amine, Rein Isol 853 Nachw 761, D 856, Best aliph 770 arom 473, 780, Best n Zelewitnoff 551, B aus Oxim 913, u Diketone 693, Lactone 610, Nitrosok 893, Sauerstoffsäure 603 — Silberspiegel 660
 Aminoacetaldehyd 411, 797
 Aminoaldehyde 411
 Aminobenzol 657, 786
 Aminoazoverbindungen 780, 791, 867, 868
 Aminobenzaldehyd 492, 757
 Aminobenzamide 788
 Aminobenzoesäuren 799
 Aminobenzophenon 832
 Aminobenzylamin 773
 Aminobuttersäuren 798
 Aminobromchinolin 786
 Aminocephalosäure 8
 Aminocephalosäure 415
 Aminocephalosäure 88
 Aminoacetonensäureester 88
 Aminooclohepten 854
 Aminoäthylarsensäuren 782
 Aminoäthylphthalid 897
 Aminoäthylalanin 655
 Aminogruppe, Era d Chlor 783, Emf auf Ox 388, Schützen 388
 Aminoguanidin 652, 653, 703
 Aminohydrazoverbindungen 893
 Aminoisocotonsäure 803
 Aminoisovaleriansäure 798
 Aminolatridindienbonsäure 803
 Aminomercaptane 758, 758
 Aminonaphthol 760, 872
 Aminonaphtholdisulfosäure 442
 Aminonaphtholsulfosäuren 423, 872, 906
 Aminonicotinsäuren 803
 Aminonitronicotinsäure 803
 Aminooxypropionsäure = Serin
 Aminooxyvaleriansäure 799
 Aminophenole 751, 765 787, 873
 Aminophenylarsensäure 863
 Aminophenylchinolin 390
 Aminopicolinsäure 803
 Aminopyridine 792 797 852
 Aminopyridinebonsäuren 556
 Aminoosorcin dimethyläther 759
 Aminoosonone 639
 Aminosäuren 846, 802, aliph 798, Salze 572, Umwandl in Chlorfetts 800
 Acidit 555, 575, Kr 10, 13, arom 802, Azof 803, Acyl 803 B 910, Fall 797, Isol 27, 28, 563, Diaz 785, Esterf 24, 557, 584, 580, 591, Ester 63, 588, 799 800, 812, Furoyl 762, d Pyridinreihe 556, 801, — u Phenylsocyane 767, CS, 752, Phenylsulfochl 764
 Aminoäthylben 755
 Aminoäthylsäuren 757, 785
 Aminoäthylzucker 620, 768
 Aminoäthylsäure, Best 818, 819
 Ammoniak, Kr 11, 25, flüss 12, z Titr 573, z Vers 514, u Aldehyde 666, Alkylenoxyde 748, 749, Enole 494, Ester 559 Ketone 667, Lactone 614, Phenole 484, Säureanhydride 603, Säureamide 856
 Ammoniakmethode 576
 Ammoniakreaktion 494
 Ammoniumbasen 823
 Ammoniumchlorid = Salzm.,
 Ammoniummetapropionat 183
 Ammoniumoxydhydrat 486
 Ammoniumnitrat 610
 Ammoniumsalze 27, 442, 619
 Ammoniumsulfat 619
 Amphiformen 907
 Amylal 20
 Amylalkohol, Kr 13, Los 41, 573, 635, 937, und Oxime 641, bei Red 428, 913, Lauge 830
 Amylather 548, 551, 738, 930
 Amylbromid 21, 436
 Amylenhydrat 508
 Amylphosphid 738
 Amylnitrat 466, 689, 787, 792, 939
 Amyloxanthanol 436
 Amyloxylgruppe, Best 738
 Anethol 483
 Angelis Reaktion 670 bis 673
 Angelicasäure 943, 948
 Anhydridbildung 90, 498
 Anhydride 11, 609 706, — gemischt 498, 499
 Anhydrierverbindungen 787, 804
 Anile 90
 Anilide 609, 610 882
 Anilin, Kr 19, 21, 742, Bad 77, 325, Best 781, Acet 757, 759, Rein 72 Gift-K 346, 347, Siedek 377, Diaz 784, u Doppelb 946 Phenylsulfochlorid 764, Oxime 641, Carboxyl 7701, Oxim 639, 638, z Sulfogr Absp 442, z Vers 515, Salze 560, 561, 865
 Anilsäuren 90
 Anisaldehyd 477
 Anisol 19, 77, 483
 Anisotrope, flüssige Phasen 87, 101
 Anisylchlorid 533
 Anisylätherphthaläureester 107
 Anissäure 426
 Anisylzimsäuren 485
 Antialdoxamacetat 907
 Antifoamen 907
 Antimon, Best 248, 317, Oxyd 275, Pentachlorid-Doppelbvdg 163, 248, Salze 486

- Anthracen 20 106, B 436,
 438 Bad 419
 Anthracenon 19 100, 624,
 Bad 419, Red Acet 431,
 Red Alk 436, u Phenyl
 hydrazin 701, Sulfochloro-
 mal 765, 766
 Anthracenreihe, Substi-
 tutionsregeln 972
 Anthracylsonderivate 19
 Anthracylsulfonsäure 432
 Anthranil 814
 Anthranilsäure 782 790, 857
 Anthranol 690 701
 Anthranoylanthranilsäure
 789, 790
 Anthranin 972
 Anthrolather 477, 479
 Anthron = Anthranol
 Apolsäure 740
 Apophylleinsäure 88, 843,
 Ag-Salz 572
 Apparat von Anschütz u
 Schütz 92
 — Actowski 36
 — Baxter 34
 — Beckmann u Paul
 31, 33
 — Bedford 957
 — Brühl 25
 — A u P Butsine 451
 — Christomanos 103
 — Crossley u Renouf
 951
 — Curtius 860
 — De Koningk 956
 — Dinglinger 31
 — Dohrt 40
 — E Fischer 32
 — Gockel 127
 — Hauk 42
 — Heilmann 73
 — Hell 450
 — Herzog und Hans
 Meyer 834
 — Hodgkinson 104
 — Holde 40
 — Hopkins 126
 — Kausler 924
 — Kempf 38, 39
 — Kenrick 120
 — Kuhara u Chikas
 higé 99
 — Kutscheu u Otori 107,
 104
 — Landolt 35
 — Landsiedl 93
 — Lassau-Cohn 72
 — Liebermann 419
 Apparat von Lowe 102
 — Marquette 104
 — Mäler 102
 — Mehner 808
 — L Meyer 37
 — V Meyer 123
 — Mevvihofer 126
 — Meise und Keißer 955
 — Müller 861
 — Noyes 124
 — Olberg 96
 — Ostwald 124
 — Pauly u Naukam 67
 — Pawiewski 127
 — Radolska 31
 — Rice 128
 — Richards 34
 — Riiber 36
 — Rinne 31
 — Roth 97 105
 — Rudolf 129
 — Schröder 125
 — Sekwazon 36
 — Sechlet 42
 — Stenckopf 41
 — Stephani u Becker
 45
 — Storch 78, 80
 — Stritar 30
 — H Thiele 105
 — J Thiele 95
 — Timmermans 136
 — Prevot 131
 — Volhard 36
 — Vollrath 43
 — Witten 42
 — Wenzel 82
 — Wolf 102
 — Wurner 42
 — Zelmanowitz 43
 Araban 721
 Arabinose 625, 714, 719, 721
 Autopneometer 139, 140
 Arecadin 842
 Arecan 833
 Arginin 801
 Argon 250
 Arsen, Nachw 254 Best
 227, 250, 252, 317, kleiner
 Mengen 254
 Aseuathyl 250
 Aseuochlorur 812
 Aseumethylanilid 250
 Aseuige Shure 187
 Aseuinsäure 252, 888
 Aseuine 251
 Aseummbasen 200
 Arylsulfonsäure Diazosalze
 869
 Arylthiosulfonsäure Diazo-
 salze 869
 Asboths Method. 223
 Aschefreie Albumosen und
 Peptone 801
 Aschehaltige Substanzen,
 El An 162
 Aschenbestimmung 162,
 265, 295, 313
 Asparagin 762
 Asparagine 798
 Asparaginsäure 799
 Assoziation 346
 Asymmetrisches C Atom,
 Hydrovignuppeandern
 496
 Athan, Best 604, 760
 Athenzylparatolylamino-
 toluol 29
 Ather 14, 21, 24, 40, 43,
 145, 383, 527, 619, Entf
 80, 83, Dampfdestillation
 74 — Siedek 377, u Oxi-
 mo 611
 Athoresin 738
 Athersin Ole Anal 149,
 481 502 507 634 662,
 952
 Athoxyl Nachw 725, Best
 735, u S halt Subst 736,
 Ersatz d Wasserst 498
 Athoxyphenylisocyanat
 544
 Atropasäure 941
 Athylacetamid 29
 Athylacetat 377
 Athylalkohol, Nachw 394,
 Best 394, siehe auch Al-
 kohol
 Athylamin 535
 Athylather siehe Ather
 Athylbenzoat 325
 Athylbenzol 942
 Athylbutylketon 15
 Athylcarbinosäures Blei
 257
 Athylcarbinamin 832
 Athylchlorin 490
 Athyldimethylamin 933,
 935
 Athylenäther 487
 Athylenblau 434
 Athylenbromid 17, 22 340,
 641
 Athylenglykol 641
 Athylenoxyde 664, 744, 748,
 siehe auch Alkylenoxysäure

- Äthylfluorid 272, 273
 Äthylpyrrol 838
 Äthylendimmonsäureester 946
 Äthylidenpropionsäure-dimid 29
 Äthylmidgruppe 541
 Äthylmitat 17, 466, 904, D 939
 Äthylmitoläsure 726
 Äthylphenyläthiothan 725
 Äthylschwefelsäures Kalium 589
 Äthylsuperoxyd 14
 Äthyltetrahydrochinolin 882
 Atzkalk 80, 82
 Atzkalk 82, Reing 234
 Atzination 82
 Auflockernde Wirkung negativ Gruppen 443, 971
 von Spuren Cu u Fe 443
 Aufschließen 316, 318, d Elektrolyse 319
 Aufspaltung d HCl- od HBr- Addit 940 941, d Benzoylchlorid 761, acy elischer Äther 743, cycl ich 744, von Betainen 841, Samenölen 856 ff, Säureanhydriden 603
 Ausammbildung 609
 Amosalze 275
 Ausfällen von Lactonen mit CO₂ 613, von Phenolen und Säuren 27, 485
 Ausflocken 8, 40
 Ausfrieren z Reing 622, 881, unter Feucht- und Luftabschluß 25
 AuskrySTALLISIEREN 22
 Aussalzen 27, 49, 429
 Ausschütteln 26, 39
 Aussputzen 21
 Ausfällen 21
 Automatische Vorverbrennung 176
 Autoklav f El Anal 178
 Autoklaven 775
 Azelaensäure 413
 Azide 444
 Azimide 787, 791, 804
 Azine 487
 Azobenzol 20, 437
 Azodithiophthalid 897
 Azogruppe, Nachw 870, Best 875
 Azomide 782
 Azomidmethode 782, Meyer, Analyse 2 Aufl
- Azotometer 188, 197, 580, 670, 866, 886
 Azomethine 690
 Azophorot 473
 Azoxybenzol 437
 Azoverbindungen 4 781, 865, 990, innere 858 und Bisalt 664, 876, Red Spalt 871
 Bader 36, 37, 61
 Badflussigkeiten 77, 91
 Baeyersche Permanganatreaktion 934
 Bayonettol 159
 Barbitursäure 722
 Barium, Best 236, 255, 318, acridonsulfosäures 11, choleinsäures 13, 21, Nitrit 786, Oxyd 80, 82, 455, protocatechusaures 41, übermangansaures 383, Salze P-haltige 255, S-haltige 242, z Fallen 385, 386, d Carbaminsäuren 801
 Barlows Methode d S-Best 237
 Bayrthydrat 8, f Acetyl 523, Vers 515, 848
 Bayrsmethode 827
 Basen, empfindl Abscheid 28
 Benzitatzbestimmung 322, 571, 597, 598
 Baumanns Fromm Gefrierpunktsbestimmungsmethode 343
 Baumannsche Tabelle 584, 585
 Bebein 12, 23, 502
 Beckmanns Abbau d Carbonsäuren 444, Apparate z Gefrierp Best 337, Siedep-Best 347, 351, 365, 367, 367
 Beckmannsche Mischung f Ox 391, f Oxummilg 910
 — Umlagerung 415, 637, 640, 853, 909
 Behenolensäure 414
 Behenoxylsäure 414
 Beilsteins Probe f Halogen 203
 Benzenfarbstoffe 487
 Benetzbarkeit 516, 517
 Benzalbenzylphenylhydrazin 631
 Benzalchlorid 214
 Benzaldelyd 20, 411, 431 616, Acetal 620, Kal 410, als Verunr 528, z Spalten von Hydrazonen 635, Osazonen 635, 714, Semicarb 640, Benzhydr 655, und Diamine 805, Methylenketone 687, β -Diketone 698, Bisulfidvbdg u Basen 818, Phenylhydrazon 882
 Benzalmalonsäure 564, Ester 946
 Benzalphthalid 615
 Benzaurin 706
 Benzazimid 788
 Benzobutene 843
 Benzylhydrand 653, 654
 Benzylhydroxamsäure 914
 Benzyl dry lessigsaure 498
 Benzidin 785, 892
 Benzindierivate 20
 Benzidinumlagerung 891
 Benzil 347, 695, und Diphenylbasen 897, Semicarbin 896, Aldol 695, Dioxim 913, Osazon 694 — Reaktion 695
 Benzochinon 624 Siehe auch Chinon
 Benzoesäure 28, 106, 160, 404, 563, Best 534 z Verasch 316, Gefr 346, Entf 526, 528, z Benzoyl 760, Cu Salz 278, Amylester 77, Äthylester 19, 22, 77, 627, 760, Benzylester 19, Anhydrid 106, 498, 529, 760
 Benzoin 480 695
 Benzoingelb 614
 Benzol Rem 18, Trock 81, Los 40, 43, 383, 526, Kr 18, 21, 145 509, Entf 80, Gefr 346, Siedek 377, Red 441
 Benzolazoceton 882
 Benzolazodiazobenzolchlorid 786
 Benzolazonaphthol 873
 Benzolazoparaoxybenzoesäure 469
 Benzolcarbonsäuren, hydrierte, Delyd 400
 Benzoldiazoniumchlorid 691, 692 698

- Benzoldiazoniumsulfonat 787
 Benzolhexabromid 396
 Benzolhomologe, Ox 387
 Benzolhydrazoverbindungen 894
 Benzolreihe, Substitutionsregeln 967
 Benzolsulfonsäure 506, 703
 Benzolsulfonsäure 517, 583, Chlorid 532, 533, 763, 910, 911
 Benzophenon 77, 122, Chlorid 931
 Benzophenone, Red 429
 Benzopurin 24
 Benzopyranole 698
 Benzoylacetone 621
 Benzoylacetophenon 697
 Benzoylacrylsäure 948
 Benzoylammessensäure 558, 706
 Benzoylaminooxybuttersäure 10
 Benzoylanthranilsäure 789
 Benzoylnitroessigsäure 51 557
 Amid 852
 Benzoylphenol 529
 Benzoylchlorid 21, 528, / Benzoyl OH 525, Amine 757 759, / Acetyl 501, f Beckmann, Anal 910
 Benzoylphenylhydrazin 524, Amine 757, 759, 1e duzierende 435, z Reing 28, von H₂diazok 891, in Pyridin 528
 Benzoyllysin 761
 Benzoylmorphin 535
 Benzoylmorphin 761
 Benzoyloxycanthin 797
 Benzoylphenylhydrazin 106, 702, 759
 Benzoylthiophen 427, 429
 Benzoyltolunitrosamin 183
 Benzoylsulphidoxamsäure 671
 Benzylalkohol 448
 Benzylalkoholthiocarbon-säure 612
 Benzylamin 753 764
 Benzylaminosoverbindungen 966
 Benzylchlorid 214, 483
 Benzyleyanid 691
 Benzylidene, Anal 547
 Benzylverbindung der Phenole 483, Oxime 912
 Benzyljodid 483, 839, D 484
 Benzylphenylhydrazin 631, 890
 Benzylsemicarbazid 840
 Bergkork 7
 Bernstein-säure 106, Brom 569
 Beryllium, Best 256
 Berylliumacetylaceton 256
 Berylliumallyl 256
 Bestandige Salze 27, 572, 707
 Betan, Goldchloridvbdg 796
 Betame 11, 841, D 591, Best d n-Alkyls 839
 Bicarbonate f Schotten Baumann 526, 760
 Binastem 437
 Bindungswechsel bei Phenolen 480, 481, 489
 Biochemischer Nachweis von Zucker 723, Glucosiden 724
 Biphenol 746
 Biphenyloxid 746
 Bisbenzoylcanid 829
 Bisazocyclohexansäure 561
 Bisulfit und Aldehyde 636, 648, 663, 665 Azokörper 664, 875, Alkylendioxyde 745, Doppelbind 947, Indol 664, Ketone 664
 Butet 780, 845
 Butetreaktion 845, 846
 Blausäure u Doppelb 947, Alkylendioxyde 718, 749, Oxime 641, 912, Gef 347
 Blei, Bad 325, Best 257, 318, Acetat 7, 248, 491, Carbonat 8, 183, Chromat 159, 161, 163, 187, Oxyd 159, 161, 272, 299, 403, 420, Superoxyd 159, 161, 199, 420, 600, 755, D 159, Salze 7, 8, 30, 386, 606, 929
 Bleischwanzende Schwefel 245
 Bloc Maquenne 104
 Blut, Aufschließen 318, Fe-Best 268, Serum, Ent-eiweiß 8
 Bolus alba 7
 Bor, Best 268, Chlorid 812
 Borax und mehrw Alkohole 461, Long z Umh 10, — Jodlösung 717
 Bornol 106
 Borsäure 275, 607, Phenyl-ester 259
 Bouveaults Methode 847
 Braudem 144
 Brasin 404
 Brassinsäuremethylester 732
 Braustem 383, 418, 606
 Bronzestein 403, 178, 186, 490, Athar 491, Carbonat 675, Kohlensäurehydrazid 675
 Brenzschleimsäure 723, 762, Chlorid 536, D 538
 Brenztraubensäure 568, 673, 706, 772, 884, Ester 24, 460, 586
 Brom, Best 217, Entf 38, Wägung 400, Ers d Wasserst 443, z Dehydr 396, 400, 401, als Katalys 918, und Alkohole 472—475, Azok 875, Diazaminok 870, Doppelb 936, 948 950, Nitrok 916, Phenole 467, Zucker 715 — Siehe auch unter Halogene
 Bromacetoxyphenon 575
 Bromacetylchlorid 758
 Bromalhydrat 205
 Bromallyl 792
 Bromamide 851, 853
 Bromanthrachinon 211, 213
 Brombenzoesäureanhydrid 532
 Brombenzhydrazid 654
 Brombenzol 77
 Brombenzoylchlorid, Ortho 531—533, Para 531—533
 Bromeluzarin 37
 Bromfettsäureamide 444
 Bromhaltige Substanzen, Entf 400
 Bromhemipinamid 638
 Bromhydrat 215
 Bromhydratopaskuren 941
 Bromisobutyraldehyd 669
 Bromierung, erschöpfende 396, n Hell-Volhard Zelinsky 569
 Bromjod 954
 Bromnaphthalin 77
 Brommethyle 215
 Bromnatriomethan 916

Bromnitrosobdgen 659
 Bromoforn 340, 347, 305
 Bromparaoxybenzoesäure 69, 558
 Bromparaoxybenzoesäureanhydrid 638
 Bromphenol 422, Ath 477
 Bromphenolphthaleinester 733
 Bromphenylhydrazon 625, 626 636
 Bromphloroglucide 840
 Bromwasserstoff Doppelb 940, 941, cycl Atha 746, Lactone 616, Zucker 715, z Vers 482 531, 830, 831
 Bruckensauerstoff 743
 Brugemanns Phosphorbest 285, — Schwefelbest 227
 Bulovs Reaktion 881, 918
 Butenylacetin 510
 Butter 184
 Buttersäure 71, 377, Anhydrid 498, 536
 Butylamin 764
 Butyrolacton 842
 Cadmin, Best 260, Bromid 796, Chlorid 796, Cyclogallipharat 201
 Calcium, Best 162, 262, z Trock 83, Acetat 315, Carbil 83, 85, Nitrat 84, Permanganat 383, Phosphat 315, Pikrat 263, Salze, 8-haltige 242, von Carbonsäuren 802
 Camphen 80, 945, Hydrat 28
 Campher 650, 716, Semicarbazon 647
 Campherpinalon 505
 Campherpinakonanol 507
 Camphersäureester 500
 Camphersulfosäure 506, 530
 Camphocarbonsäureester 495
 Camphoglucononsäure 571
 Cannizzaros Reaktion 608, 669, 748
 Cantharidinmethylester 608
 Cantharidinsäure, Ag Salz 571
 Cantharsäure 498, 577
 Capriblau 498
 Caprylkohl 42b

Carbamid = Harnstoff
 Carbaminoaktion 801
 Carbanilid 106, 543
 Carbazol 403, 440, 742
 Carbazolin 440
 Carbinole 477, 500, 844
 Carbinolather, leichte B 24, 477, 826
 Carbonate d Phenole 538, aus Brenzcatchinen 487
 Carbonatmethode 576
 Carbonsäuren, Abbau nach Beckmann 444, 909, Curtius 444, Hofmann 850, Lossen 443, Mosler 444
 Carbonyldimethan 546
 Carbonylgruppe, Nachw 617, Best 679
 Carbostyrid 965
 Carboallylsocyanat, D 545, und Hydroxyl 546, Amine 769, Oxime 912
 Carboxyl, Nachw 552, Best 571, Abspalt 561, 966, bei d Azofarbst B 469, 866
 Carboxylbetaine 841, 844
 Carboxylzahl 551
 Carbylamine = Isomtrile
 Carbylamineaktion 761, 877, 879
 Carius' Methode z Best v Antimon 218, Halogen 210 Phosphor 285, Schwefel 241, Selen 299, 300, 301, Thallium 306, Wismut 310, Zink 313
 Caminzucker 710
 Caros Reagens 460
 Carvacrol 462
 Carvenylamin 913
 Carvestren 397, 941
 Carvon 601, Oxim 913
 Caryophyllin 541
 Caryophyllinsäure 12
 Casen 224, 241
 Castum, Best 262, Pikrat 262
 Causse'sche Methode 888
 Cellulose 501, 506, 712
 Cerium, Best 264, Pikrat 264, Tetrachloriddoppel vbdgen *264
 Cespitin 47
 Cetyljodd 448
 Chalkone 481
 Cheildamsäureester 90
 Cheildonsäureester 215

Chemische Reinheit, Kriterien 80
 Chinidin 20, 402
 Chinidinsäure 386, 387
 Chininsäure 420
 Chinidione 491, 703, 928
 Chinoide Substanzen 498, 703
 Chinolin 20, 77, 84, Siede 355, 377, f Acetyl 501, Benzoyl 528, 529, und Oxime 641, unges Saur 948, 949, Salze 504, Deriv Ox 388, 389 Ca Salze 572
 Chinoaldehyd 81
 Chinolcarbonsäuren 385, 386, 390 Ag-Salz 392
 Chinolinsäure Ca-Salz 572
 Chinolinsäurecarbonsäure, Ag Salz 372
 Chinon B 786 Acet 498, 505, Oxime 491, 492, 638, 640, 699, 700, 702, Imdb 639
 Chinone 4, B 490, 808, Reakt 699, Best 938, Oxim 638, 640, Kal 426, und Ammoniumnitrat 653, Dimorphenylhydrazin 629, Nitrophenylhydrazin 628, Phenylhydrazin 624, Semicarbazid 647, 648
 Chinophthalonitril 623
 Chinoxaline 642, 713, Reaktion 805
 Chlor, Nachw 203, Best 205, in Au-Salzen 271, 275 Esenchloriddoppels 269, Pt Salzen 213, 291, Pd-Salzen 285, Seitenketten 214, Zinnchloriddoppels 314, — u Nitro 916, — Ersatz durch Wasser 442 — Siehe auch unter Halogene
 Chloracetone 594
 Chloracetylklorid 508, 758
 Chloracetylchloride 510
 Chloral 20, 607, 610, Alkoholat 619, Hydrat 20, 22, 617, 618
 Chloraldehydaktion 607, 608
 Chloranil 498
 Chloranilsäure 555
 Chlorbenzaldehyd, Ortho- 677, Meta- 922
 Chlorbenzhydrazid 654
 Chlorbenzol 19, 77

- Chlorbenzolsulfosäure 422, 423
 Chlorbenzoylchlorid 528, 531, D 533
 Chlorbrombenzol 347
 Chlorcalcium 14, 80, 82, 155, 459
 Chlorchinoline 29
 Chlorcumarone 747
 Chloridimetrobenzol 547
 Chlorisogassäuren 506
 Chlorfett säuren 800
 Chlorjod 936, 962
 Chlorhydrate 215, 835
 Chlorkohlenoxyd 502 —
 Siehe auch Phosgen
 Chlorkohlen säureester 536, 538, 546
 Chlorkresolmethylether 462
 Chloromethylate 215
 Chloronaphthaline 971
 Chlorotoluol 347
 Chlorotorn, Los 6, 16, 21, 40 43, 274 412, 588, 833, 936, Rein 22, Ti 81, Bad 77, Entf 80, Gefü 342, 346, Siedek 377, Zers 16, u Oxime 841 — Colchicin 16
 Chlorophyll 26, 27, 41
 Chloroplatinate 90, An n Edinger 213 Hoogewerff u van Derorp 291, Scheibler 274, Walisch 291
 Chlorphenol 422, 505
 Chlorphenylharnstoffe 207
 Chlorphenylhydrazin 935
 Chlorphosphine 487
 Chlorpropionsäureester 583
 Chlorstoffsäure 788
 Chlorschwefel 9, 18
 Chlorwasserstoff Doppelt 940, Lactone 616
 Chlorzink, Tr 80, f Acetyl 500, 505, 508, Benzoyl 530, Est 588, CO₂ Absp 506, -Zinkstaub-schmelze 438
 Cholalsäure 24
 Cholestanol 944
 Cholesterin 413, 373, 914, 954
 Cholestrophan 838
 Cholin 796
 Cholsäure 413
 Chrom, Best 264, Entf 385, Oxalate 261, Oxyd 163, 275
 Chromsäure 9 Reing 242, Ox 384 389, 391, 392, 404, 406, Umlag durch 382 — und Hydrazine 880, Salze 276
 Chromylchlorid 241
 Chrysansäure 786
 Chrysen 77, 440
 Chrysensäure 426
 Chrysocinon 426, 695
 Chrysoidin-Geatz 490, -Reaktion 807, 865
 Chrysotil 7
 Cinchonensäure, Anhydrid 74, Ester 88, 843
 Cinchonin 21, 429, 833
 Cinchonone 429
 Cinnamoylpropionsäure 466
 Cinnamylidenmalonsäureester 938
 Citraconsäure 818, Anhydrid 29
 Citral 408 602, Naphthylhydrazin 634
 Citronellal 108, 430, 449
 Citronellol 430
 Citronellol 449
 Citronensäure 454, 695
 Claisen'sche Methode der Acetyl 500, Benzoyl 528
 Cocain 529
 Cochenillesäure 500
 Coerovonol 477
 Colchicin 16, 23 90
 Concein 820
 Conin 28, 80, 402
 Conyrim 402
 Crotonsäure 946, 950 Ester 582, 962
 Cumalinsäure 583
 Cumarin, Oxim 641
 Cumarinsäureester 483
 Cumarone 747
 Cumol 18, 77
 Cyanamid 540
 Cyanallyl 945
 Cyanbenzoesäureester 107
 Cyanbenzylselenocyanid 299
 Cyanmestylene 830
 Cyanpyridin 20
 Cyansilber 832
 Cyanverbindungen, An 170
 Cyansäure 9
 Cyclaminole 844
 Cyclammoniumhydroxyde 843
 Cycloische Basen 759, 765, 817, Ketone 420, 498, 647 664, 910 Oxyde 426, Kohlenw 411, Phenolbetaine 843, Verbindungen 306, 440
 Cyclogalliphtsäure 261, Cu 278
 Cycloheptensäureamid 854
 Cyclohexan 346
 Cyclohexanol 775
 Cyclohexanone 705
 Cyclohexanone 498, 647
 Cyclooctadienhydrobromid 400
 Cyclopentanone 498
 Cyclopentenoxyd 746
 Cyclopentylmethylamin 775
 Cystein 245
 Dampfdestillation 68
 Dampfdichtebestimmung 323 ff, 460
 Dampfdruckerniedrigung, Best 377
 Dampfdruckmessung u d Mikroskop 377
 Dampftwickler 70, 359
 Dampftension 117
 Dehydrätsäure 18
 Dehydrieren cycl Vhd d Terpene 396, hydr Benzol 400, Naphthalene 400, heterocycl Vhd 401
 Dehydrocholsäure 24
 Dekacylen 106
 Dekantieren 289
 Deninge's Methode 501
 Depolymerisierende Lösungsmittel 347
 Depressometer 344
 Destillation 46 105, un Vakuum 48, m Kathodenlichtvakuum 59, m Wasserdampf 68, trockene 67
 Dextrin 605, 712
 Diaetbernsteinsäureester 882
 Diacetylacetone 501, 527
 Diacetylhydrochinon 498
 Diacetylierung 758
 Diacetylacaranidin 514
 Diacetylenkieseloxidosand 435
 Diacetylmindigweiß 433, 434
 Diacetylmorphin 511
 Diacetyloxanthranol 432
 Diacetyltetrachlorhydrochinon 498

- Diacylierung von Hydrazinen 881
 Dialdehyde 411, 671
 Dialkylhydrazine 878, 879
 Dialkylrhodamine 589
 Dialkylsulfide 929
 Dialkylpropylcarbinol 406
 Diamide 90, 854
 Diamine 754, 755, 767, 771, 774, 780, 783, 790, 791, 804, 885
 Diaminolutidin 444, 792
 Dianthrachunonyl 439
 Dianthranoylanthranchin saure 700
 Diarylhydrazide 881
 Diathylamin 28, 835
 Diathylaminophenyllessigsäureamid 848
 Diathylamin 501, 529, 532
 Diäthylgoldbromid 274
 Diäthylsulfat 590
 Diazoaceton 192, 860
 Diazoaminobenzol 870
 Diazoaminobenzolcarbon-säure 789
 Diazoaminohydrosenchino lin 805
 Diazoaminoverbindungen 864, 865, 867, 870
 Diazoarylsulfosauren 787
 Diazoethansulfosaure 276, 858
 Diazobenzaldehydchlorid 867
 Diazobenzoensäuren 787
 Diazobenzol 977, 880
 Diazobenzolazid 877
 Diazobenzolbromid 870
 Diazobenzolgoldchlorid 275
 Diazobenzolimid 622
 Diazobenzolplatinchlorid 290
 Diazobenzolsilber 302
 Diazobenzolsulfosauren 10, 12, 662
 Diazoessigsäure 502, Ester 71, 799, 858, 859
 Diazofettsäureester 799, 858, 859
 Diazogruppe, aliph Nachw 858, Best 859, arom Nachw 862 Best 866, — Ersatz d OH 784, 862, durch Wasserstoff 862—864
 Diazoimide 880
 Diazomethan 478, 592, 593, 594, 858, 859, 900, D 592, naszierendes 478, 594
 Diazoniumsalze 917
 Diazoxyde 787
 Diazoperbromide 782
 Diazostickstoff, Nachweis 181, Best aliph 859, 860, arom 866-869
 Diazosulfide 788
 Diazothiodimethylanilin 788
 Diazotieren 781, 785, mit Sonnenlichte 788, unter Druck 786, bei Sied-hitze 786 789, mit konz Schwefelsäure 786, 792, d Aminopyridine 792, Aminopyridin-carbonsäuren 803
 Dibenzoylindigweiß 435
 Dibenzoylmetaphenylendiamin 882
 Dibenzoylpseudomorphin 535
 Dibenzoylstyrolacetat 505
 Dibromanetholdibromid 733
 Dibromanthrachinone 422
 Dibromanthranilsäure 790, Nitril 759
 Dibrombenzol 347
 Dibromfettsäuren 414
 Dibromnitromethan 916
 Dibromoxyvylnitrome than 514
 Dibromparaoxybenzoesäure 572
 Dibrompentan 773, 774, 811, 817
 Dibromphenol 555
 Dibromphenylhydrarin 635
 Dibromsternchmon 695
 Dicarbonsäuren 706, Anhydride 17, 602
 Dicarboxyglutconsäure-ester 485, 558
 Dichloranilin 790
 Dichloranthrachinone 422
 Dichloräthylen 16
 Dichlorbenzol 347
 Dichlorhydrin 21
 Dichloroconsäure 558
 Dichrome 466
 Dichten von Glashäuten usw 60, 62, 68, mit Quecksilber 154, 412
 Dicummenylchlorcarbinole 24, 500
 Dicyanäthyl 525
 Dicyanmethyl 525
 Differenzialmanometer 532
 Difluorchlorotoluol 273
 Difluortoluol 273
 Difurylresoren 539
 Digitoxinsäure 23
 Digitonin 13
 Digitoxonsäure 716
 Dihydrobromide der Terpene 397
 Dihydrocarveol 406
 Dihydroisocindole 772
 Dihydrolutidin-carbonsäureester 935
 Dihydromethylfuran 746
 Dihydromethylketol 402
 Dihydromyricen 942
 Dihydropyrene 643
 Dihydroresoren 498
 Dihydrotetraphthalamen 938
 Disoanilylazoxychlorid 314
 Disocitronoxanandiacetat 908
 Diodparaoxybenzoensäure 212
 Diodphenylhydrazin 635
 Diodsalzylsäure 90
 Diketone 498, 692, α -Diketone 622, 624, 660, 664, 692, β -Diketone 278, 620, 621, 696, m -Diketone 640, γ -Diketone 608, δ -Diketone 703, ϵ - u ζ -Diketone 705
 Diketonensäuren 414
 Dimethyladipinsäuren 12, 25
 Dimethylamin 558, 833, 835, Chlorhydrat 506
 Dimethylaminobenzoesäure 498
 Dimethylaminobenzophenon 610
 Dimethylaminobuttersäureester 843
 Dimethylaminoessigsäure-ester 843
 Dimethylaminopropionsäureester 843
 Dimethylanilin, 19, 77, 499, 725, 814, u Ketonsäure 706, f Oxyammonide 609, f Benzoyl 528, 529, Siedek 377
 Dimethylapinol 740
 Dimethyläthylbenzol 398

- Dimethylathylnaphthalin 384
 Dimethylathylyphenylaminodid 726
 Dimethylengluconsaure 742
 Dimethylguan 747
 Dimethylheptadien 411
 Dimethylhomophthalimid 15
 Dimethylhydroresorcine 676, 678
 Dimethylisocitronsaure 797
 Dimethylisotrobarbitursaure 391
 Dimethylphloroglucinatbonsaure 564
 Dimethylphthalisaure 388
 Dimethylpyranthien 420
 Dimethylpyrrolmethylbonsaure 279
 Dimethylsulfat, K₁ 17, in Alk. Phenol 479, Sauer 589, Bism. 620, 622
 i Acet 506
 Dimethylureadamidonazin 12
 Dimorphie 88, 796, 797
 Dimorphylaminstoff 745
 769
 Dinaphthyltellur 306
 Dinatriumphosphat 196
 Dmitioaminidin 766
 Dinitrobenzol 106, 347, 923
 Dinitrobenzoylderivate 512
 Dinitrochrombenzol 770
 Dinitrochlorbenzol in Ammon 771
 Dinitrodiäthylhydrazin 629
 Dinitrohydrocumaronsaure 572
 Dinitrooxydimethylbenzoesaure 572
 Dinitropropoxybenzoesaure 572
 Dinitrophenylather 547
 Dinitrophenylhydrazin 629, 702
 Dinitroresorcin 503
 Dinitroresorbenzol 900
 Dinitrosoverbindungen 700
 Dinitrotoluol 347, 600
 Dinitrozimtsaure 562, Ester 946
 Diorthoxyd oxylierte Pyridinderivate 487
 Dioxime 912
 Dioxyanthracenone 488
 Dioxybenzoesauren 163, 464
 Dioxybenzole 480
 Dioxycapronsäure 108
 Dioxydesoxybenzoin 481
 Dioxydihydroacetoneallacetal 108
 Dioxydiphenylsulfone 703
 Dioxydimethylenkationin 527
 Dioxydiphtaline 477, 479
 Dioxydiphtalinsulfosauren 423
 Dioxydiphtalsulfosaure 423
 Dioxyisocitronsaureester 27
 Dioxyipyridine 464, 490
 Dioxyipyridinbonsaure 465
 Dioxyipyridinbonsaureester 504
 Dioxyipyridinderivate 488
 Dioxyisaurin 405, 406
 Dioxyisobutaminsaure 606
 Dipentenderivate 34
 Diperoxyde 927
 Diphenyl 122, 346
 Diphenylamin 20, 541, 542, 761, 766, Bad 77 98, 325
 Reaktion 899 927
 Diphenyläthylendiamin 913
 Diphenylbasen 897
 Diphenylcarbonsauren 41
 Diphenyldiazopiperazin 106
 Diphenyldihydroxydiazincarbonsaure 563
 Diphenylaminlagerung 892
 Diphenylglykolsaure 26
 Diphenylenoxyd 747
 Diphenylfluoridin 760
 Diphenylharnstoff = Carbamid
 Diphenylharnstoffchlorid 540, 541
 Diphenylhydantoin 12
 Diphenylhydrazin 632
 Diphenylketon 426
 Diphenylmethan 106
 Diphenylmethandimethyldihydrazin 636, 698
 Diphenylmethanreihe 827
 Diphenylmidoamin 904
 Diphenylphthalid 615
 Diphenylpiperidondicarbonsaureester 404
 Diphenylpyridazincarbonsaure 563
 Diphenylpyridondicarbonsaureester 405
 Diphenylaminlagerung 891
 Diphenylmethane 540
 Dipicolinsäure 572
 Dipropionylindigweiß 135
 Dipropylketon 687
 Driekte Siedemethode 347
 Diresorcin 741
 Disäzoverbindungen 875
 Dissoziationsvermögen und Isomeris-Gesamwindigkeit 495
 Disäzorende Substanzen, Smp 98 Trock 81
 Disulfide 929
 Dithioacetylacetou 279
 Dithiocarbazinsäureester 679
 Dithiophenylbuttersäureester 708
 Dithiophenylpropionsauren 706
 Doebnersche Reaktion 673
 Dodekahydrotriphenylen 403
 Doppelbindungen Nachw 911, Best 950
 Verb d. Kal 421 422, a Urs v. Umlag 409, Ortsbest 405, O₂ 405, Additionreakt 936, Konjug 938
 Doppeloxyd. aus Glykolen 461
 Doppelsalze der Amine 792
 Drehung, Optische, Steigerung d. Vianinitat 497, Dreifache Bindung, Nachw 963, Best 964
 Spiegung 414, Säuren mit, B 414
 Druckregulatoren 49, 50, 51, 111
 Dulcit 711
 Düngemittel, Anal 241
 Durchgehen der Kohle 6
 Durolansäure 441
 Ecgonin 529
 Edingers Methode z. Cl-Best 213, S Best 214
 Eidotte 285
 Eyskman's Depressimeter 344
 Einhorn Holländische Methode der Ätzherung 501, 528, 532, 537
 Eisen, Best 265, 267, 318, Ausfloß Wkkg auf Halogen 443, in d. Tierkohle

- 6, Berze 487, Chlorid 1
Acet 506, und Ammono-
saurer 798, Enole 494,
Hydrazine 880, 883, Iso-
nitrobdg 918, Oxy-
sauer 463, 608, Phenole 462,
403, Semidine 896, Syn-
aldazine 909 — Als
Katalysator 506, 619, 621,
— Doppelsalze 269, 797,
z. Entschwefeln 753, -Fol-
le 7 Rod 431, 437, Me-
thylat 725, Oxyd 315,
Oxydhydrat 8, Oxydol-
sulfat 465
Eisessig s. Essigsäure
Eisweiß, Anal 197, 241 242,
246, 271, 285, Fällung
7, 8, als Fällungsmittel 8,
— Kal 425 Bureta
845, Carbanion 801, —
Einfl. auf Jodoform 394
Elaidinsäure 417
Elektrische Heizung für
Siedepunkt 109, 357
— Methode zum Schmelz-
punkt 102
Elektrolytische Aufschlie-
ßung 243, 319, Ag-Best
964, Co-Best 277, Cu-
Best 270, Red 557, 913,
943, Hg-Best 294, S-Best
243
Elektromagnetische Dre-
hung der Polarisations-
ebene 496
Elektromagnetischer Ruh-
rer 341
Elementaranalyse 148 Ge-
schmoltches 140, m. Auto-
klaven 178, nach Blau
167, Dennstedt 170,
Elektrotherm 177, nach
Kopfer 169, Liebig 153,
Lippmann u. Fleiß-
ner 169, Mossinger
177, von Naphthalin-
sulfiden 767, As-halt
Vbdg 251, B-halt 258,
Ba-halt 255, Bi-halt
310, Fl-halt 270, 272,
flüchtige 187, Halogen
halt 161, Hg-halt 261,
292, K-halt 273, Li-
halt 280, Na-halt 283,
P-halt 285, Pb-halt 257,
Sb-halt 248, Se-halt 299,
Sn-halt 314, Te-halt 300,
Th-halt 307, Ti-halt 309,
Tl-halt 308, Zr-halt 315
Empirische Formel, Er-
mittlung 320
Emulsion 724
Emulsionen 39
Energiearme Lösungsmittel
494
Enole 88, 493, 500, Äther
483, 517
Entkochen 442, 443
Entfarben 3, 7
Entfärben von Harzen 3
Entpolymersierende Wi-
kung von Äther 14
Entschwefeln 752, 753
Entwässern 81, 86, von
Salzen 11, Alkohol 187,
513
Epichlorhydrin 20, 745
Erschöpfende Bromierung
396, 400, 401
— Methylierung 819, 821,
844
Erstarrungspunkt s. Gefrier-
punkt, Schmelzpunkt
Erythrit, B 406
Erythronolactat 448, 917
Essigsäure, Nachw. 510
Trennung v. Buttersäure
71, Entf. 80, Kr 17, 23,
27, 509, Los 383, 384,
401 635, Gefr. 344, 346,
347, Siedek. 377, Kal
416, z. Acet OH 307,
Amine 757, Verseif. 517,
u. Acetylene 963, Oxime
641, Semidine 804
Essigsäureanhydrid, Reing.
502, Entf. 74, 80, Kr 17,
509, 526, Los 437, 742
Best. neben Essigsäure
604, v. Acet OH 502,
Amine 756, Diacet 735,
u. tert. Alk. 455, Carbon-
saurer 498, o-Diamine
804
Essigsäureester, Analester
18, 77, Äthylester, Kr 17,
21 27, 509, 521, Los 40,
43, 412, 623, 704, 796,
684, z. Acet 750, Benzyl-
ester 431, Phenyläthyl-
ester 431
Ester, B 13, 15, 24, 88, 476,
557, 582, 588, 829, 842,
Reing. 591, als Reing. M.
28, 89, Isomeren 588,
Empfindl. Umkr. 13, Ver-
seif. 10 561, Smp. 89,
Red. 428, Umw. in Amide
550, Hydrazide 444 —
Sterische Behind. d. B.
13, 586
Esterifizierungsgeschwin-
digkeit v. Alkoholen u.
Phenolen 456 461, Säur-
en 568, Anhydriden 603
Estersäuren, Konst. Best.
463, 831, 857
Eugenol 462
Euterpen 396
Euxanthinsäure 720
Euxanthon 426, 643
Explosive Salze, Ag 302,
572, Ba 255, Ca 263,
Ce 264, Co 277, Cr 264,
Cs 262 Cu 278, Fe 209,
273, 274, 275 K 255,
276 Li 280, Mg 281 Mn
282, Na 283 Ni 284 Pb
287, Pt 290, Rb 296, S
242 Se 279, 302 Zn 613,
Zr 315
— Substanzen, Smp. 92,
103, 105, El.-Anal. 165,
177, N-Best. 180, Ver-
suchen 316
Explosionen von Äther 14
Exsiccatoren 78, 79, 81,
Evakuieren 81
Extrakte, S-Best. 224
Extrahieren 42, 43, 45,
262
Fäces, Fe-Best. 265, 268,
P-Best. 288
Fadenthermometer 113
Fällbarkeit von Phenolen
und Säuren durch CO₂
27, 485
Fallvorrichtungen 325, 326
Fällungsmittel 7
Fällungsvermögen, abh. v.
d. Valenz 8
Faltenfilter 22
Farbe und Konstitution 3, 4
Farblasen 826
Farbige Substanzen 3, 4,
Smp.-Best. 96
Farbenreaktionen 144, Al-
dehyde 661, Amine 755,
772, Alkohole 450, 460,
Azobdgs 875, Carbonyl-
bdgs 667, Diamine 808,
Diketone 695, Disazo-
bdgs 875, Isotrovdgs
918, Nitrosovdgs 899

- Phenole 461 ff. Tisazo
vbdg 875, Zucker 711
Farbstoffe, Anal 916, Ent-
fernung 7
Fehlingsche Lösung u
Aldehyde 661, Buret 846,
Hydrazine 679, 878, 879,
883, 887, Hydrazovbdg
890, Zucker 712, D 679
Fenchon 941
Fenoyankalium 400 401
Fenralkale, farbige 402, 495
Fenrsulfat, D 621
Fenrocyankalium 8 u Chin-
oxaline 806, Tert Basen
810, 817, 818
Fenrocyanwasserstoffsäure
u Hydrazine 884, qua-
tern Basen 828
Fenrsulfat f Acet 500,
u α -Oxy u Carboxypyri-
dinder 165
Feste Lösungen 80
Fette, Anal 207, 952, 962
Fettsäuren 573, 831, 954
Feuchtigkeit, Abhaltung 25,
30, 32, 52, Entf 42
Spuren, Nachw 84, 133
Entf 82
Fibroidtöne 7
Fichtenspanreaktion der
Phloroglucose 492 des
Pyrolys 698
Filtrieren 22, 30, 31, 84
Flavanone 643
Flavanthren 437
Flavindulin 827
Flavone 481, 643
Fleisch, P-Best 288
Fließende Krystalle 87, 101
Fluchtige Verbindungen,
Anal 189, Al 247, Au 274,
Co 277, Cu 278, Fe 265,
Halogen 207, 209, 210
S 226, 229, 231, 244, 930
Fluor, Nachw 270, 271,
Best 270
Fluoran 615
Fluorbenzol 270
Fluorborverbindungen 259,
271
Fluordiphenyle 270
Fluorenonmethylsäure 710
Fluoresceon 477, 615
Fluoreszenzreaktion 488
Fluornitrobenzoesäure 270
Fluorreaktion 491, 492
Flüssigkeiten, Extrahieren
43 Trocknen 82
Flußsäure 12, 538
Formaldehyd 384, 609, und
Aminosäuren 556, Hydiu-
zone 632, 635, Bisulfid
vbdg 818, Phloroglucid
740
Formamid 18
Formisobutyraldol 669
Formyldeivate der Phenole
538
Formylphenyllessigester 495
Fortwachsen der Krystalle
als Ident Mitt 28
Fraktionieraufsätze 47, 48
Fraktionierkolben 52, 53, 74
Fraktionierte Destillation
46, im Vakuum 48, im
Kathodenlichtvakuum
495, nach E Fischer
und Harries 60, n
Bedford 63, Wohl u
Losanitsch 65, mit
Wasserdampf 70
— Fällung 30
— Krystallisation 29
— Löslichkeitsbestimmung
132
— Sublimation 37
Fraktioniertes Ausschütteln
41
— Umscheiden 35
Fructose = Lävulose
Fructosemethylphenylosa-
zon 630
Fuchschweflige Säure
661, Best 662, u Alkylen
oxyde 745
Fucoose 719
Fuller's earth 7
Fullererde 7
Fumarsäure 946 Ester 411,
945
Furacrylsäure 747
Furalacton 717
Furalbrenztraubensäure
586
Furaldehyd = Furoal
Furalkohol 541
Furane 747
Furoal 669, 686, 720
Furophloroglucid 720, 721
Furoylierung von OH 538,
Amin 762
Furoyltoluidin 762
Furylidenmethyl 656
Fussöl 500
G-Säure 474 476, 790
 γ -Säure 474
Gabriels Reaktion 856
Galaktose 711, 714, 719
Gallacetophenon 509
Gallosäure 508
Gährung 712
Gasdruckregelung 340
Gasförmige Substanzen,
Anal 158, F-haltige 272,
S-haltige 235
Gasparinis Methode der
S-Best 243
Gefärbte Substanzen 3, 4,
Snp 90
Gefrierpunktniedrigung
13, n Beckmann 337,
Baumann und Fromm
343, Eijkman 344,
Young u Sloan 347,
Gilson 347
Gelbe Farbstoffe 514
Gemische, Trennung 29,
Untrennbare 24, 30
Genußmittel 316
Geraniol 406, 440, 458,
477 541
Geruchsreaktionen 141 832
Geryk-Pumpe 61
Geschichte der Elementar-
analyse 146 der Kalisch
416
Geschmack d Aminosäuren
798, — d Säuren als
Indik b d Titr 574
Gespannter Wasserdampf
72
Getreide, Anal 244
Gewachsene Tonerde 4
Glucogen Best 724
Glucose 663, 712, 714,
719
Glucuronsäure 664, 625,
712, 718 710, 720
Glucoside 724
Glutaminsäure 799
Glutazin 464
Glycerin, Kr 14, 21, Los
489, 623, Best 500, und
Oxime 641, Phthalen-
reakt 605
Glycylglycin 766
Glycylvalinhydrat 28
Glykokoll 801, Ester 770,
Amid 846
Glykole 406, 407 461
Glykolester 745
Glykolsäureester 588
Glykolsäuren 695
Glyoxal 410, 575, 671, 806
Glyoxalbildung 693

- Glyoxime 693, 912, n Ather 900
 Glyoxylsäure 410, 411, Ester 411
 Gold, Best 274, Asbest, D 295, Chlorid 796, 828, 835, 841, Salze 10, 13, 30, 796, 804, 810, Modifizierte 275, Mercaptide 929
 Griesche Regel 490
 Grignards Verbindungen 443, 459, 547, f Acetyl 499, und Alkylendioxyde 749, Mercaptane 930
 Grogersche Methode der Säurenbest 495, 582
 Guajacol 478
 Guanidin 801, Doppelsalze 208
 Guanin 771
 Gummi arabicum 711
 Gummiharz 11
 Guvacon 834
Halochrome 587
 Halogen, Nachw 182, 208, Best 205, verschiedene nebeneinander 219, nach Dennstedt 175, Biu gelmann 227, 233, in Se-halt Vbdg 301, Sn halt 314, TI halt 307, 308, TiCl_4 Doppelvbdg 309 und Doppelbdg 936, Dreifache Bdg 903 und Phenole 487 Beweglichkeit der H-Atome 443, 905, Einfluß a Verlauf d Oxyd 388, Ersatz durch CN 424, durch OH 422
 Halogenalkyl und Phenole 478 u Säuren 591, Amine 819
 Halogenhalbdime 461
 Halogenwasserstoffsäuren u Alkohole 453, 456, u Betaine 841, Doppelbdg 940, Dreifache Bdg 963 u Nitrosovbdg 900
 Hamaten 144
 Hamatoylin 404, Acetat 515
 Hamoglobin 679
 Hanns, Methode der Carbonylbest 586, der Jodzahlbest 954
 Hann, Klaren 8, Versuchen 318, Fe-Best 265, 267, K-Best 276, P-Best 288, Hg-Best 294, 295 — K L T 136
 Harnsäure 9, 417
 Harzstoff, Flammenf 204, B 444, 853, 891, Carbanmoi 801, Alkydien 813, Chlorid 539
 Harze 3, 7, 11, 13, 41, 425, 952
 Harzsäuren 573
 Hefe 712, 723
 Helianthron 438
 Hellsche Reaktion 449
 Hemolthol 398
 Heptachlortoluid 211
 Heptennaphthensäuren 404
 Heptylamin 704
 Herzog-Meyersche Methode 834
 Heizigsche Methode 523
 Heteroringbildung 487
 Heterocyclische Ringe 401
 Hexachlorbenzol 19, 106, 205, 208, 211
 Hexahydroaromatische Säuren 562
 Hexahydrobenzylamin 775
 Hexamethylhexamethylen-triol 500
 Hexamethylthiarnmoxy-ti-phenylmethan 484
 Hexen 412
 Hexanosaazobenzol 12
 Hexooylsäuren 406
 Hexit 406
 Hippursäure 9, 106
 Histidin 801
 Hochschmelzende Substanzen, Smp-B 97
 Hofmanns Abbau d Carbonsäuren 443, 850, Säureamide 850, 854, Säureamide 857, durchschöpf Methyl 819, 821, 844
 Holzgummi 738
 Homobrenzcatechol 463
 Homooxybenzoesäuren 464
 Homoprotocatechusaure 463
 Hubls Methode 552
 Hydantoin 658, 814
 Hydramide 667
 Hydrate der Betaine 841, abnorme 826
 Hydratation von dreifachen Bdg 415
 Hydrazide 16, 444, 605
 Hydrazingruppe alph 877
 arom 880, Best 885, N-Best 183
 Hydrazinhydrat 12, 605, 618, 894, 913, z Se Best 300
 Hydrazine, Reing 884, An 183, 650, B 864, Oa 864, 880
 Hydrazinprobe 883
 Hydrazobenzol 892
 Hydrazodimethylphthalid 897
 Hydrazogruppe, alph 879, fettarom 890, arom 890
 Hydrazokörper 870, 879, 890, 891
 Hydrazone, Smp 90, Rein 623, Substituierte 625, aus Oximen 913, Eura a Chloroform 16, N-Best 624 Messung der Bildungsgeschw 881 — Siehe auch Phenylhydrazone
 Hydrante Alkylendioxyde 749, Benzolderivate 400, 413, Naphthalinderivate 388 Ammosäuren 799, Indole 402
 Hydrochom 464, 490
 Hydrochomcarbonat 676
 Hydrochomkohlenwasserstoff 875, 676
 Hydrochomreihe 49
 Hydroergotinsulfat 12
 Hydrokaffeinsäure 463
 Hydrolyse 6, 41, 573
 Hydroprone 687
 Hydrosorome 554, 557, 575
 Hydrostatische Wage 140
 Hydrosulfidkuppe 434
 Hydrosulfidlosung, D 434
 Hydroxamsäuren 604, 609, 640, 671, 672, Best 673
 Hydroxycyanamphor 831
 Hydroxylamin, Nachw 914, freies in Lösg, D 636, 671, 829, festes 637, u Carbonyl 635, Alkylendioxyde 749, Chlone 699, Diketone 693, 697, Doppelbdg 642, 647, Dreifache Bdg 964, Ester 640, Hydrochlone 491, Ketonsäuren 709, Lactone 616, Mercaptane 929, Nitile 828, Nitrosobenzole 809, Oxyssäure-ester 609, Säureanhy-

Jodanthrachinon 205, 211, 213
 Jodäthyl α K₁ 17
 Jodhydrate 215, 834, B statt Alkylaten 822
 Jodchloride 220
 Jodkalium u. Nitrosok 898
 Jodlactone 948
 Jodlösung, Hubbsche 952, n W₁ 8 954, n Hanus 954, normale D 919
 Jodmethyl, K₁ 17, u. Basen 819, abnorm leichte Absp. vom Stickst. 840
 Jodmethylate 215
 Jodoformreaktion 393, 726
 Jodgruppe 925
 Jodometrische Bestimmung von aktivem Sauerstoff, 925, 927, 928, von Diazostickstoff 850, 860, Eisen 267, Hydrazinen 885, Hydroxyl 495, Phenylhydrazin 685, Säuren 580, 582
 Jodonitrobasen 925
 Jodosobenzoesäure 498, 924
 Jodosobenzol 854
 Jodosogruppe, Nachw. 924, Best. 925
 Jodperoxybenzoesäure 212
 Jodphenylhydrazin 635
 Jodphosphonium 439
 Jodpropionsäure 583
 Jodsäure 90
 Jodsäure, Ca 206, 210
 Jod-Sauerstoffmethode 580
 Jodthalliumverbindungen 307
 Jodwasserstoffsäure, Entf. 9, f. Methoxylbest. 729, z. Vers. 522, 830, und Doppelbind. 940, Methyläther 739, Acetyläther 743, Cyclische Äther 746, Chinone 928, zu Red. 439
 Jodzähl. 952, 958, 962
 Jonen 398
 Jonon, Parabromphenylhydrazin 625, Semicarbazon 647
 Kakodylreaktion 510
 Kakodylverbindungen 251
 Kal, anders wirkend als Natrium 416
 Kalkkalk 417, 450

Kalilauge f. Verbrennungen 156, Stickstoffbestimmungen 185
 Kaliumschmelze 748, \ Sulfosäuren, analyt. Kontrolle d. Verlaufs 933, s. a. „Alkalisches Schmelze“
 Kalium, Best. 275, 276, — für N. Nachw. 180
 Kaliumacetat 514, 522, 524
 Kaliumalan 28
 Kaliumbicarbonat 183, 188, 780
 Kaliumbichromat 160, 161, 162, 183, 884
 Kaliumbisulfat 82, 506, 583
 Kaliumbleijodid 84
 Kaliumcarbonat 82, 422
 Kaliumchlorat 418
 Kaliumchromat 243
 Kaliumnatriumcarbonat 224
 Kaliumnatriumnitrat 91
 Kaliumpermanganat 9, 14, 196, 199, 383, 393
 Kaliumpersulfat 624
 Kaliumpyrosulfat 506
 Kaliumsulfat 82, 91, 196
 Kaliumsalze der Säuren 586
 Kaliumlösliche Phenole 832
 Kalk z. Vers. 516
 Kalkmethode f. Halogenbest. 205
 Kalte Verseifung 512
 Kältemischungen 28, 66, 71
 Kandiszucker f. El.-Anal. 160
 Kaolin 7
 Katalysatoren f. Acetalis 619
 Kathodenlichtvakuum 39, 59, 60, 79
 Kautschuk 80, 249
 Kekulé's Methode d. Halogenb. 217
 Kernalkylierung 489
 Kernbenzoylierung 525
 Kernmethylierung 481, 489, 592
 Kernsubstitution, Einfl. auf Ox. 387, 388, auf Reakt. von Carbonyl 660
 Kornverschiebung bei Red. 943
 Ketene 158, 618, 902
 Ketone 914
 Ketoalkohole 623, 860
 Ketoenolomerie 493, 935

Ketohexosen 715
 Ketone, Nachw. 617, Best. 679, Acetalis 619, 620 B 391, 410, 461, 963, Aminoguanidinder 652, Cyclische 426, B u. Bromnitracarb. bdg. aus 650 Ox. 392, 393, 408, Red. 428, — und Phenylhydrazin 623, 624, 641, Substituierte 575, Kohlensäurehydratide 676
 Ketonen 705, α - 705, β - 421, 707, γ 708, δ 709, ϵ 588, 709, — B 393, 453, u. Anilin 561, Benzylhydrazide 654 Hydroxylamin 638, Phenylhydrazin 622, 623, Ester 588, 620, 707
 Ketonspaltung 707
 Ketophenole 623
 Ketosen 629, 648, 654, 715
 Ketoxime 192, 909, 917, D 637, 639, 640
 Ketoximsäuren 638
 Kieselgur 7, 28, 402
 Kieselensäure 163, 165, 203
 Kjeldahl's Methode zur N.-Best. 195, in Hydrazonen u. Osazonen 624, zu Hg-Best. 293, St.-Best. 404, Pb-Best. 257, zum Aufschließen 316
 Kisten 7, 8, 9, 224
 Klebrige Substanzen, Smp. 99
 Knallquecksilber 489
 Knallsilber 302, 660
 Kobalt, Best. 277, Pikrat 277, Salze 847
 Kochpunkt 108
 Kohle, Reim 6 — siehe Tierkohle
 Kohlendioxyd, Absp. 69, 564
 Kohlendioxydentwickler 183, 184, 188
 Kohlenhydrate 11, 710
 Kohlenoxydabspaltung aus Säuren 560, Sauerchloiden 568, Ketonsäureestern 707
 Kohlensäure u. Phenolate 485, Ester 17, 338, Hydrazide 676
 Kohlenstoff, Nachw. 143, Best. 146, siehe auch Elementaranalyse

- Kohlenoxyd 138
 Kohlenwasserstoffe 9, 13, 18, 20, 406
 Kokosnußkohle 63, 65
 Kolloide 6, — Braunstein 383
 Kupfer 279, Palladium 944, Platin 944
 Kolophonium 14, 84
 Komenamnsäure 405
 Kondensationsmittel 9, 588
 Kondensationsreaktionen der Aldehyde 673, Diamine 805, 806
 Kongopapier 387
 Konjugierte Doppelbindungen 411, 558, 938, 942, 943, 945
 Konstanten für Gefrierpunktbest 346, 347, Siedepunktbest 377
 Konstanz des Schmelzpunktes 87, Siedepunktes 46
 Konstitutionswasser 70, 80
 Korngrenze Schmelzpunkt 105
 — Siedepunkt 110
 Korko, Schutzen d. Blei oder Zinnblei 43
 Kohlensäure 89
 Kot siehe Faces
 Kroatium 668
 Kriebe 516
 Kresol 425, o 420, 463, m- 29, 404, p 404
 Kriechen v. Krystallen 23
 Kriterien der chemischen Reinheit 80
 Kritische Lösungstemperatur 85, 86, 188
 — Trübung 133
 Krokonsäure 806
 Kryoskopisches Verhalten d. Alkohole 459, Hydroresorcin 557, Ketone 459
 Oxylactone 557, Phenole 485, 486, Saureamide 855, Säuren 557
 Kryptophenole 484
 Krystall-Aceton 15, Äthylalkohol 13 14, 784, 797, Amylalkohol 13, Allylalkohol 13, Äther 15, Äthylbromid 17, 22, Anilin 19, Benzoesäureester 22, Benzol 18 19, Chloroform 16, 22, Essigsäure 17, 18, Methylalkohol 13 Phenol 19, Pyridin 20, 22, Tetraäthylkohlenstoff 16
 Krystallverbindungen 23, 88, 90
 Krystallwasser 11, 14, 81, 90, 796, 797, 841, 843, Best 38, 74, 79, 81, 550
 Krystallisation Methoden d. 25—28, Fraktionierte Kl 29, — Geschwindigkeit 29
 Kupfer, Auflock. Wirk. a. Halogene 443, f. El. An. 160, N-Best 184, z. Dehyd. 403, Best 262, 278, Acetat 9, 385, 386, 909, Bronze 784
 Pulver 784, 784, Dibromacetessigsäure 279, Carbonat 183, Chlorid 877, Chlorum 161, 783, Cyanid 204, Oxyd 153, 184, 203, 425, Oxydasbest 170, 184, Oxydhydrat 8, Phosphat 163, Sulfat 82, 84, 196, 385, 386 404 506, 880, 881
 Kupfersalze 8, 89 278, 572, 650, 672 673, 696, 708, 798 829, 846, 887, 888, 929
 Kuperverbindungen d. Acetylene 963
 Kuppelungsreaktionen 564, Sterische Behind. 866
 Kynurin 465, Äther 735
 Lackbildung 515
 Lactame 614, 910
 Lactide 606
 Lactone 608, 611, 612, 706, 948, 949, und Ammoniak 614, als Pseudosäuren 613, und Phenylhydrazin 615, 624, 881, Hydrazin 616, Sulfhydrate 577, — Esterif. 589, Benzoyl 528, Salzbild. 557, Bildungsgeschwindigkeit 612
 Lactonsäuren 577
 Lactose = Milchzucker
 Ladenburgsche Methode d. Red. 428, 430, 609, 610, Oxime 613, Doppelb. 941, 942
 Landolt'sche Pipette 124
 Landolt'sche Methode, Siedep. 457, Laurinsäure 415, Chlorid 536
 Lautliche Reaktion 755, 808
 Lavulinsäure 710, 711, Acetat 497, Ester 588
 Lavulose 630, 719, Osazon 714, 715
 Legals Reagens 657
 Leichteile, An. 316, Hg-Best. 294, 295
 Leim 417
 Leitfähigkeit, Best. Säuren 594, Oxydsäuren 607, 611, Ammoniumhydrate 827, -Wasser, D. 598
 Lemongrasöl 634
 Lepirinchloroform 16
 Leuchtgas, S-Gehalt 225, Best. 235
 Leucine 708
 Leukoalkannin 433
 Leukosantalim 433
 Licht, Einfl. auf Bromaddition 937, auf Krystallwasserabgabe 81, Umlag. von Säuren durch Spuren Brom 948 polarisiertes und Zucker 710
 Lichtempfindliche Substanzen 572, 626, 635, 786, 918, Ag-Salze 302, Phenylhydrazone 623
 Liebens Jodoformreaktion 398, 726
 Liebermannsche Restmethode 517, Acetyl-M 497, 508, Reaktion 899, 905, Phenole 486, Oxime 914, Nitrosamine 914
 Liebig'sche Methode d. El. Anal., 151, 153, S-Best. 225
 Lignin, Kl. 15, 21, 23, 88, 399, Los. 383, 526, 635, Entf. 80
 Limonen 398, 407, Chlorhydrate 940, 941, Nitrosit 939
 Limonetrin 407
 Linalool 406, 449, 477, Acetyl 458, 502, 507
 Lindenkohle 65
 Linolensäure 962, Est. 582
 Lithium, Best. 280, Hydroxyd 673, Pikrat 280, Salze 387
 Lockerung von Halogen 905
 Lophine 993

- Loslichkeit, ungef. Best 22, Best 123, flucht Subst 129, sehr losl 120, schwer losl 130
 Lossens Methode Siehe Methode Schotten-Baumann
 Losungsmittel f. Brom 937, Permanganat 934, Hydrazone und Osazone 935, Auswahl 10, Einfl. auf Bromadd 937
 Losungstemperatur, kritische 85, 86, 188
 Losungsvolumen, molekulares 496
 Luftabschluß 10, 25, 30
 Luftbad n. Bredt 53, Brühl 54, Kutscher u. Otton 97, 104, L. Meyer 37, 325, 450
 Luftempfindl. Substanzen, Anal. 189, Smp. 98, Dd. Best. 327, Ag. Salze 302
 Luftfeuchtigkeit, Abhaltung n. Auwers 339, Beckmann 340 Siehe auch Luftabschluß
 Lummer-Kurlbaumsche Lösung 595
 Lutidine 20
 y-Lutidon 641
 Lutidoncarbonsäure Ag. Salz 302, 572
 Lysin 768, 801
 Lysimeter 128
 Magnesium, Best. 251, f. Au-Best. 274, N-Nachweis 181, S-Nachweis 222, Pulver 438, Acetat 501, Amalgam 83, Chlorid 750, Diphenyl 281, Carbonat 183, 188, Oxyd (Magnesia) Rein 516, z. Klaren 824, f. Kjeldahl 196, z. Halogenb. 208, z. Versach 315, z. Verseif 516, 849, Permanganat 383, Pikrat 281, Sulfat 9, 384, Salze 30
 Malachitgrün 88, 810, 706
 Maleinsäure 410, 946, 948, Ester 945
 Malonsäure 561, Amid 560, 845, 846, Ester 560, 592, 641, 678, 935, 946
 Maltose 13, 714
 Mangun, Best. 282, Carbonat 183, 188, Dioxyd 160, 196, 400, Pikrat 282
 Mannose 710
 Manometer 51, 52, 62, 64, 65, 66, 67
 Margarine 134
 Mastix 8, 9
 Mäusegeruch der Shureamide 145
 Mekomindimethylketon 613
 Mekonimethylphenylketon 613
 Melitose 711
 Mellithsäure 587
 Mennige 161
 Menthen 404
 Menthol 391, 404, 716
 Menthon 398, 498
 Mercaptan 736, 838
 Mercaptane 245, 706, 947, Nachw. 929, Best. 930
 Mercuroanthrachinon 972
 Meo-ao-Nitrophenole 4
 Meotol 493
 Mesityloxyd 661, 678
 Mesodibromanthron 701
 Mesoxalsäure 617, 618, Phenylhydrazon 882
 Messingers Methode der Bestimm. von As 250, P 286, S 242, Sb 249, El. An. 177
 Metacetaldehyd 347
 Metachinaldinacrylsäure 571
 Metacyanincholin 424
 Metacymol 497, 398
 Metadiamine 658, 807
 Metallsalze z. Carboxylbest. 571 und Isonitrile 832
 Metaatrophenyldiazin 627
 Metaoxybenzoesäure 426
 Metaphosphorsäure 771, 818
 Methan 459
 Methenol 23
 Methenyldiparatolyitiaminotoluol 29
 Methenylverbindungen 553
 Methode von Asboth 223, — Anschütz 54, — Auwers 339, — Baeyer 436, 439, und Villiger 927, — Barger 377, — Barlow 237
 Methode von Baumann u. Fromm 343
 — Beckmann 109, 337, 347—367
 — Bedford 63, 956
 — Beilstein 203
 — Blau 167
 — Bouveault 847
 — Bungeimann 227, 233, 585
 — Carius 210, 241, 248, 285, 290, 300, 301, 306, 310, 313
 — Causse 888
 — Claissen 500, 528
 — Clauser 900
 — Clowes und Tollens 740
 — Curtius 444, 859, 860
 — Deniges 889
 — Deningner 501
 — Dannstedt 170, 175, 197
 — Dumas 63
 — Edinger 213
 — Eijkman 344
 — Einhorn u. Hollandt 537, 501, 528, 532
 — Eidmann 63
 — E. Fischer und Harries 60
 — E. Fischer u. Speier 583
 — Fuchs 577
 — Gasparini 243, 319
 — Gattermann 922
 — Gilson 347
 — Grandmougin 906
 — Green u. Wahl 921
 — Gregor 734
 — Groger 495, 582
 — Hann 686, 954
 — Herzig 523
 — — u. Hans Meyer 834
 — Hinsberg 763
 — Hofmann 443, 819, 821, 844, 850, 854, 857
 — Hoogeweyff u. Van Dorp 291, 850
 — Hubl 952
 — Ilhiney 950
 — Jeffreys 853
 — Kahibaum 50, 53
 — Kauler 736, 923
 — — u. Smith 683
 — Kekulé 217
 — Kjeldahl 192, 195, 257, 293, 304, 316, 624

- Methode von Knecht u
Hibbert 875, 906, 922
— Kopfer 109
— Kuster 794
— Ladenburg 428, 430,
400, 610, 913, 941, 942
— Landsberger 367
— Liebermann 497, 503,
517
— Liebig 153, 225
— Lippmeyer 875, 918
— Lippmann u Fleiß-
ner 109
— Loosen siehe M von
Schotten-Baumann
— Mai 566, 803
— Messinger 177
— Hans Meyer 776
— Michael 650
— E v Meyer 885, 881,
885, 886
— V Meyer 324
— Mosler 444
— Neumann 216, 267,
289 318
— Pechmann u Vanino
927
— Perkin 705
— Petrenko Krit-
schenko 685
— Piria 209, 210
— Pringsheim 212
— Remsen u Reid 849
— Reverdin u De la
Harpe 813
— Riegler 683
— Ripper 665
— Russel 227
— Sabatier u Sende-
rens 942, 956
— Scheibler 274
— Schiff 209, 210, 516
— Schmidt 869
— Schotten-Baumann
443, 497, 508, 525, 528,
529, 538, 539, 760, 762,
763, 767, 768
— Stanek 777
— Strache 679
— — Kittu Lutzer 887
— Schulze 214
— Tiemann 666
— Tollens 660, 718, 719
— Vanino 303
— Varrentrapp u Will
193, 417, 418
— Votocek u Vessely
742
— Wallach 291
- Methode von Walther 922
— Wenzel 518
— Wjys 954
— Willstätter 441
— Witt 871
— Wohl u Losanitsch
65
— Young u Sloan 347
— Zeisel 726
— Zerevitinoff 547,
551, 930
— Zulkowsky Lepéz
212
- Methoxybenzovibenzoe-
säure 438
Methoxydiethylphthalid
426
Methoxyl, Nachw 725,
Best 726 840, neben
n Methyl 837, m S-hal-
tigen Vbdg 730, Abspalt
894, bei d Red 438,
Verh b d Zinkstaub
438,
Methoxystilben 733
Methyl, Beeinfluss d Re-
aktionsf. durch Subst
966, Einfluß auf Bewegl
von Halogen 966, am
Stickstoff siehe Methyl-
amid — Wanderungen
441, 481, 943
Methylacetamid 29
Methylacrylsäure 941, Ester
945
Methylal 21
Methylalkohol, K₁ 12, 21,
35, Rem 513, z. Entf
v Perm 384, Siedek 377,
und Säureamide 556
Methylamin 833, 835
Methylaminacetobrenz-
stein 430
Methylaminotriphenylme-
than 838
Methylamin 813
Methylanthrol 483
Methylathylacrolin 408
Methylathylamin 833, 835
Methylathylketon 15
Methylarsinbisulfid 251
Methylcarbazol 838
Methylcholine 389, 390
Methyldioxyvinylnicar-
bonsäure 465
Methyldiphenylamin 840
Methylglutaminsäure 840
Methylen, saures, Nachw
687
- Methylenather 739, 740,
d Dioxymethoxyalbens
733
Methylenblau 434, 498, 827
Methylenester 740
Methylenitan 710
Methylenketone 635, 687
Methylenoxyd 739, Best
740
Methylster 107, 582
Methylfluorid 272, 273
Methylformat 41
Methylisulphoroglucid
720
Methylisylketon 661
Methylisylidantoin 658
Methylimid, Nachw 833,
Best 834
Methylindolaldehyd 673
Methylketol 402
Methylketone 393—396,
593, Best, 395
Methylketonsäuren 395
Methylmagnesiumjodid, D
548 Siehe auch Gri-
gnardlösungen
Methylmorpholinethan 833
Methylnaphthalin 388
Methylnaphthocinchonin-
säure 674, 675
Methylnitrosäure 726
Methylnonylketon 661
Methylpapaverinumbe-
tam 844
Methylorange 574
Methylpentosane 720
Methylpentamethyläthyl 441
Methylphenylhydrazin 629,
704, 882, D 630
Methylphenylisotossamin
630
Methylphenylurethan 725
Methylphloroglucin 580,
Carbonsäure 492
Methylpicolonsäure 387
Methylpikrat 482
Methylpropylketon 661,
Oxim 912
Methylquercetin 732
Methylurethan 592
Methylviolet 456
Methylzahl 837
Methlersche Keton 429
Mileh 8, 287, 288, 318
Milchsäuren 394, 607, 800
Milchzucker 711, 712, Osa-
zon 719
Mischungen von Lösungs-
mitteln 21

- Mischungsschmelzpunkt 34
Modifizierte Salze 796
Mohr-Westphalsche
Wage 140
Molekulargewicht, Bestimmung auf chem. Wege 322, durch Tit. 81 von Alkoholen 450, 511, Alkoh. und Phenolen 530, a d. Dampfdichte 323, Gefrierp.-Ermiedr. 336, Siedep.-Erh. 347, Dampfdruckermiedrigung 377, Dampfdruckmessung n. Baizer u. d. Mikrosk. 377
Molekularrefraktion 496
Molekularrotation 496
Molybdän Best. 283
Molybdänacetylacetat 283
Molybdänsäure 460
Monoalkylacetessigester 495
Monochloraceton 575
Monochloroformaldol 489
Monochlorsulfat 619
Morph. 477
Morphin 478, 594, 833
Morphinbetaine 843
Morpholyldiazin 884
Mossler's Abbau der Carbonsäuren 444
Mucosäure 558
Munjeim 488
Murnanische Schiffchen 163
Myrcen 407, 942
Myriconevit 407
Myrtol 391
Myrtensäure 391

Nahrungsmittel, Anal. 316, 318
Naphthalin 17, 19, 106, 122, 160, 213, 419, Los. 437, 485, Entf. 19, Gefr. 343, 346, 347, 349, Substitutionsregeln 970
Naphthalinderivate, Oxyd. 388
Naphthalinsulfochlorid 654, 766, D. 767
Naphthalinsulfosäuren 441, 517, 583
Naphthazin 19
Naphthene 385, 400
Naphthonsäure 785, Salze v. Absch. v. Aldehyden 607
Naphthochinon 674
Naphthochinolone 390
Naphthochinolinsulfosäure 390
Naphthochinone 624, 701, 703, 928
Naphthochinonsulfosäure 691, 770
Naphthoesäure 388
Naphthohydrochinon 490
Naphthohydrochinonsulfosäure 490
Naphthole, Acyl 538, Sol. für 971, Alkyl 477, 478, 479, Eisenchloridierk. 402—404 α und Zucker 716, β 20, 372, 789, 790
 β -Naphthol α -disulfosäure = R-Säure, Na = R-Salz
 β -Naphthol- α -carbonsäure 561, 563
 β -Naphthol β -carbonsäure 609
2 6 8 Naphtholdisulfosäure = G-Säure
Naphtholsulfosäuren 472, 506, 971, Best. 474, 475
2 6-Naphtols = Schiffer'sche Säure
Naphthooxyoumarin 575
Naphthoresorcin 719
Naphthylamine 971, 972, α -19, β -673
Naphthylamindisulfosäuren 423, 442
Naphthylaminsulfosäuren 441, 474, 475
Naphthylbromid 212
Naphthylcarbinolsäuren
Blei 242, 257
Naphthylchlorid 212
Naphthylondiamin 692
Naphthylondiaminsulfosäuren 872
Naphthylthioacrylat u. OII 544, Amine 769
Naphthylthioazid 654
Naphthylthiohydrazin 634, 686, D. 633
Naphthyloldinaphthoxanthene 484
Naphthylmethane 545
Natrium, Best. 269, 283, z. Reim 9, Th. 14, 15, 18, 82, 83, z. Fl. Nachw. 270, N-Nachw. 180, S-Nachw. 221, — als Umlag.-Agens 9, 948 (Propenyl), 964 (alk. Acetylene), Anal. gam. z. Elimin. v. Halogenen 400, 443, z. Halogenbest. 217, Pt. Best. 291 v. Absp. Sulfogr. 442, Red. 130, 913, 941, 942 Notwend. d. Anwend. von reinem Na-Am. 941 — Kaliumleg. 14, Alkoholat 514, 527, 573, 946, Amid. 468, 469, 821, Acetat 503, 504, 507, 514, 526, Benzolat 530, Bicarbonat 183, 188, 526, 760, 762, Bichromat 384, Bisulfid 875, Formiat 424 Fulminat 283, Hypochlorit 396, 850, 857, 947, Hydrosulfid 873, 906, Hyposulfid 932, 953, Hypobromit 945, 399, 832, 850, 857, Hypojodit 393, 396, 854, Methylat 536, Nitrit 847, 848, Wertbest. 762, 785, Pikrat 283, Salicylat 11, Salze 607, 707, Sulfat 14, 82, Superoxyd 467, t. As. Best. 317, Halogenbest. 212, 214, Nachw. 204, — N-Nachw. 182, S-Best. 223, — Staub 528 Verbindungen der Amine 820, 821
Natronkalk, i. mer. D. 283, z. Tr. 80, 82, El. Anal. 150, z. Halogenbest. 208, S-Best. 227, Sh-Best. 248, und prim. Alkoh. 449
Neel 541
Nessler's Reagens 486
Neumanns Eisen-Best. 267, Phosphor-Best. 289, Salzsäure Best. 210, Sauerungsmisch.-Veraschung 418
Neumethylenblau 408
Neutralisationswärme 611
Neutralisationsphänomene, abnorme 613, 824, 825
Nicht acetylierbare Amine 759, Imide 814, Hydroxy 504, 508
— benzoylierbare Amine 761
— diazotierbare Amine 790
— entalkylierbare Äther 733
— verseifbare Amide 759, 848 Nitrile 831
Nickel, Best. 284, als Katalys. 956, Oxyd.-Bism.

- stein D 958, Pikrat 284,
Salze 847
Nicotin 88
Nicotinsäure 88, Nitril 88
Niedrig schmelzende Sub-
stanzen, Smp 98
Nilblau 498
Nitramine 918
Nitrats 653, 798, 810, 835,
838
Nitrazol 472
Nitrierungsregeln 968, 969,
970, 972
Nitrile, Reing 424, Nachw
828, Best 829, B 423,
847, 864, 908, u salpetr
S 815, 816, Vers 829
Nitamine 815, 918
Nitroaldehyde 388, 391
Nitroaldehydobenzoesäure
566
Nitroaldehydazone 917
Nitroalkyle 453
Nitroalkarminblau 19
Nitroaniline 469, 471, 627
757, 783, 790, 866
Nitroanthranilsäure 799
Nitroaroparaffine 917
Nitrobititursäure 533
Nitrobenzaldehyde 660,
673, 675, 922 Siehe auch
Nitroaldehyde
Nitrobenzhydrazide 654,
686
Nitrobenzoesäure 106
Nitrobenzol, Kr 19, 21, 421,
Los 860, Gefr 346,
Siedek 377, Dest mit
Wasser 72, z Dehyd
401, und Oxime 641
Nitrobenzolzaronaphthol
574
Nitrobenzoylchlorid 531,
533, 877
Nitrobenzylchlorid 484
Nitrobenzylmercaptan 656
Nitrobenzylnitroanilin 759
Nitrobenzylrhodamin 656
Nitrocellulose 200, 201
Nitrodiphenyltriketone-
hydrat 80
Nitroessigsäure 562
Nitroestersäuren 915
Nitroglycerin 166, 201
Nitrogruppe, Nachw 915,
Best 918, Einfl auf
Oxyd 388
Nitroguanidin 653
Nitrohamstoff 644
Nitrohydroxylaminsäure
670
Nitrokohlenwasserstoffe,
aliph 494, 749, D 447
Nitrokresylbenzyläther 483
Nitrolsäuren 726, 917
Nitrolsäureprobe 447
Nitrometer = Azotometer
Nitromethan 690, 916
Nitron 201, 798
Nitronaphthaline 971, 972
Nitronaphthonitril 831
Nitronaphthylamin 784
Nitroopiansäure 108, 483
Nitrophenole 4, 505 615,
Best 467
Nitrophenylbenzyläther
483
Nitrophenylglycolsäuren
396
Nitrophenylhydrazine 627,
628, 702
Nitrophenyllutidylalkin
530
Nitrophenylmilchsäure Ke-
tone 396
Nitrophenylpropionsäure
562
Nitropropylen 74
Nitroprussidnatrium 657,
772
Nitrosalolsäuren 463, 504,
Nitril 831
Nitrosamine 812, 883, 904,
D 815, Best 815
Nitrosaminrot 470
Nitrosate 940
Nitrosäuren 915
Nitrosieren 388
Nitrosoalkylhamstoffe 478
Nitrosoantipyrin 904
Nitrosobenzol 926
Nitrosodaryldiäthyl-
amine 900,
Nitrosodäthylamin 904
Nitrosodihydrocarbazol 26
Nitrosodimethylamin 690,
816
Nitrosogruppe, Nachw 898,
Best 900, 923
Nitrosohydroxylamin 671
Nitrosomethylurethan 592,
594
Nitroso- β -naphthol 269,
906
Nitrosophenole 466, 699
Nitrosopinen 913
Nitrosoreaktion 812
Nitrosothymolfarbstoffe
906
Nitrosotrimethylamino-
benzophenon 904
Nitrosoverbindungen 347,
671, 690, 816 917, 938
Nitrosulfofenzolazonaph-
thol 574
Nitrosylbromide 940
Nitrosylchlorid und prim
Amine 774—777, sek
812, tert 813 und Dop-
pelb 938, 939
Nitrotoluidin 693
Nitrotoluol 347
Nitroverbindungen 84, 160,
165, 276, 388, 732
Nitroxylreaktion 670
Nonylaldehyd 412
Octylalkohol 428 418
Octylamin 853
Oibad 325
Oliveol 17, 89
Olsäure 18 412 417, 421,
943, Chlorid 536
Omanthaldehyd 815
Opiansäure 536, 537, 639,
658 679, Ester 589
Orange II 872
Oronreaktion 718
Orthoaldehydsalicylsäure
426
Orthoameisensäureester
619, 920
Orthochinolinulfosäure
424
Orthochinon 692, Dioxime
488
Orthodiamine 804, 805
Orthodicarbonsäuren Smp
90, Anhydride 11
Orthodimethoxybenzol
438
Orthodioxyphenole Beizen
488
Orthoxyacetophenon 484
Orthophenylbenzoesäure
426
Orthosemidine 894
Orthoverbindungen, Ov
384
Orthozimcarbonsäure 498
Orsellinsäure 586
Osazonacetylglucosylsäure
694
Osazonbildung 624, 713,
880, 881

- Osazone 20, 90, 623, 624, 630, 713, 714
 Osazondioxywensäure 694
 Osazonreaktion 694
 Osmiumtetroxydreaktion 935
 Osone 713
 Ostruthin 537
 Ostwaldsche Pipette 124, 140
 Oxalessigester 659, 707
 Oxalsäure, B 416f., z. Os- u. Cu-Best 262, 263, z. Verasch 316, z. Los von Braunstein 383, z. Spalten von Semiacarbazonen 649, Los z. Umkr 10 und Isomtrile 832, Salze 27, Ag Salz 302, 572, von Diammen 806, Hydrazonen 878, 884, Hydrazovbdg 890, Ester 18, 24, 347, 688, 698, 818, Amid 605, 845
 Oxaminoketone 642
 Oxaminoxime 642
 Oxanilid 106
 Oxanthranol 431
 Oxazine 487
 Oximacetate 511, 907, 908
 Oximanhidrde 710
 Oximather 480, 726
 Oxime, D 635, Eigensch 906, aus Thiozovbdg 640, Gefr 347, Reing 639, Selbstzers 639, Überf m Nitril 391, Umlag 637, 640, Methyl 480, Benzoyl 689, Doppelvbdg 641, u Grignardios 459, der Nitrosovbdg 899, der Tetrahydropyryone 641
 Oximidoessigsäure 911
 Oxindol 436
 Oxoniumbasen 204
 Oxoniumsalze 797
 Oxycetonester 594
 Oxyaldehyde, Acet 505, 508, Alk 479, Titr 575, u Hydrazine 624, 628 u Oxhydrochinone 491
 Oxyaminosäuren 786, 799
 Oxyanthrachinone 480, 481, 610, 972
 Oxyazovbdg 469, 480, 866, 871
 Oxybenzalacetophenon 508
 Oxybenzaldehyde 463, 464, 477, 575, 669, siehe auch Oxyaldehyde
 Oxybenzaldehydmetacarbonsäure 463
 Oxybenzoesäuren 426, 464, 469, 564, 866, Chlorid 558, Ester 28
 Oxybenzylnitroamin 759
 Oxybetaine 557, 575
 Oxybiphenyl 89
 Oxybuttersäure 612
 Oxychinaldin 390, Äther 735
 Oxychinaldin-carbonsäuren 465
 Oxychinolin-carbonsäuren 465
 Oxychinolinsäure 81, 204, 488, 504
 Oxychinolinsäure 390, 465
 Oxychinone 488
 Oxycholestenon 505, Äther 483
 Oxydable Substanzen, Entfarben 6, Umkr 10
 Oxydation 882, von α -Oxy-säuren 606, mit Ozon 409, 411, — von sek Alk 463, test Alk 455, z Entfarben 9
 Oxydationsschmelze 418, 420, 425
 Oxyde aus mehrw Alkoh 407, aus Glykolen 401, cyclische 426, siehe auch Alkylenoxyde
 Oxydierende Acetylierung 384
 — Wirkung von unreinem Äther 14
 Oxydiphenyllessigsäurelacton 616
 Oxyhexamethylen-carbon-säuren 610
 Oxyhydrazovbdg 893
 Oxyhydrochinone 463, 491
 Oxyisobuttersäure 606
 Oxyisophthalsäure 420, 464
 Oxyketone und Phenylhy-drazin 484, 624
 Oxy lactone 406, 554, 557, 575, 709
 Oxy-methylenacetessigester 553, 557, 575
 Oxy-methylen-vbdgen 493, 553, 573, 575
 Oxy-methylpyridinium betan 843
 Oxymercalide 293
 Oxy-naphthoeddisulfosäuren 423
 Oxy-naphthoesamen 463, 464, 610
 Oxy-nicotinsäure 558
 Oxy-pyridinbetan 849
 Oxy-pyridine 464, 465, 843
 Oxy-pyridin-carbonsäuren 465
 Oxyprohlin-carbonsäure 768
 Oxy-säuren 425, 606, Acet 500, Untersch von Carb-oxyl u Hydroxyl 547, 551, B aus Resorcin 488, aus Zucker 715, α - 606, 800, β - 607, 949, γ - 609, 612, δ - 608, ϵ - 608, m- 610, p 610, Hydrazide 615, 715, Amide 614, Ester 484
 Oxyterephthalsäure 463, 558, Ester 463, 464
 Oxytetrahydrochinoline 465
 Oxytriazol-carbonsäureester 495
 Oxytri-phenyl-carbinol 509
 Ozon z Ox 409 u Doppelsb 936, und dreifache Bdg 414, 415 Best 413, Entwickel 413
 Ozonide 410, 413
 Palladium, Best 285, u Katalys 943, Mercaptide 929
 Palmitinsäure 106, 345, 347, 421, Amid 553, Chlorid 536, 537
 Papaverin 844
 Parabromphenylhydrazin 625, 626
 Parachinone 699
 Paracymol 398
 Paradinamine 807
 Paradimethyltolan 438
 Paraffin 16, 80, 98
 Paraxylol 106
 Pastillenpresse 327
 Pelagonsäure 412
 Pentabenzoyl-traubenzucker 526
 Pentachloräther 16
 Pentadecylamin 853, 854
 Pentamethylbenzolsulfosäure 441
 Pentamethylenoxyd 746
 Pentamtrilsäurephenylhy-drazid 715

- Pentate 406
 Pentosane, Best 720, Re-
 akt 718
 Pentosen, Best 720, Re-
 akt 718
 Pontylenoxyd 746
 Pepsin 724
 Peptone 18, 20, 708 801,
 846
 Perbromide 215
 Perchlorthylen 16
 Perchlormiden 211
 Perhydrierung 943
 Peroxide 215
 Perkinsche Reaktion 705
 Permanganat, Entf 384, z
 Ox 382, Alkohole 390,
 Chinolinder 389, unges
 Vbdg 398, 400, 405,
 dreifache Bdg 414, in
 Acetonlosg 408, Reak-
 tion v Baeyer 934, Um-
 lagerungen 383, — zur
 S Best 242
 Peroxydase 180
 Peroxyde 662, 926, Best
 927
 Peroxydsäuren 926
 Persäuren 926, Best 927
 Peisulfate z Ox 387, Um-
 lag 382, z Halogen
 nachw 204
 Petrolather, Rein 16, Kr
 15, 21, 449, Lcs 512,
 528
 Petroleum, Lcs 16, Rein
 134, Tr 85, K L T 134,
 S-Best 244
 Pfefferkörner 7
 Pflanzenfarbstoffe 425, 434
 Pflanzenschleim 7, 711
 Pflanzensubstanzen, Alkal
 Best 276
 Phenanthren 346, 347, 748,
 Chinone 624, 694, 695,
 806, 939, Sulfosäuren 241
 Phenanthroline 390
 Phenetidin 544
 Phenetol 483
 Phenol, Kr 19, 21, 29,
 Lcs 41, Gefr 345, 346,
 347, K L T 135, Siedek
 377, Alk 477, Acet 502,
 Eisenchlorid 462, fur
 Kjeldahl 196, u at Di
 azok 864, Z 436, 438
 Phenolalumine 489
 Phenolaldehyde 489
 Phenolather 426 438, 477,
 546, 863, D 476, Vers
 482, 483, unges 409, 941
 Phenolbetaene 434, 843
 Phenoldiazobenzol 469
 Phenole, Reing 27, Best
 467, 468, 469, 484 547,
 575, Acid 555, 557, Re
 akt 462, Gefr 347, aus
 alkal Lcs aussch 41,
 Kaliumlosche 628 Fallen
 mit CO₂ 27, 485 Ätherif
 476, u Gignard 469,
 547, Natriumamid 468,
 Phenylhydrazin 480,
 Säureimide 867, Silbersp
 R 660
 Phenolkohlenensäureester 17
 Phenolphthalein 24, 577,
 615
 Phenolsalze (Phenolate), in
 Äther ausschüttelbare 41,
 Best 484
 Phenolsulfosäuren 423, 462,
 506
 Phenoltrisazobenzol 489
 Phenoxazin 434
 Phenotriazole 788
 Phenylacidin 827
 Phenylacetaldehyd 431
 Phenylacetophenylhy-
 drazon 882
 Phenylalanin 799
 Phenylaminobuttersäure
 799
 Phenylaminocessigsäure 799
 Phenylaminoglutaconsäure,
 Amid 88, Ester 88
 Phenylaminomalonsäure
 ester 600
 Phenylaminonaphthogly-
 oxalin 884
 Phenylarsinsäure, Cu-Salz
 279
 Phenylather 744
 Phenylthioxytriazol 483
 Phenylbenzoyloxytriazol-
 carbonsäureester 527
 Phenylbenzyläther 483
 Phenylcarbaminsäureester
 = Phenylurethane
 Phenylcarbitrinsäure, Hg-
 Salz 292, Pb-Salz 242,
 257, Zn-Salz 313
 Phenylcarbonamide 882
 Phenylchinolin 390
 Phenylidihydronaphthotri-
 azin 11
 Phenylendiamine 514, o-
 692, 806, m 865, p
 808, 809, siehe auch Di-
 amine
 Phenylceessigsäure 562, Chlo-
 rid 536, 558
 Phenylglyoxycarbonsäure
 756
 Phenylglyoxyssäure 706
 Phenylglydrazide 881, 715
 Phenylhydrazin, Ki 21,
 Rein 622, Acet 757, als Ox
 880, Red 871, 922 u Car-
 bonvl 621, 679 u Zucker,
 713, Diketone 694, 697,
 699, Chinone 700, Ketone
 saurenitride 621, Lactone
 615, Säureanhydride 605,
 Oxime 913, Alkylenoxycyde
 748, Phenole 486, Nitro-
 sovbldg 899, 900, Doppel-
 bldg 946, Arsensäure 888,
 Salpetrige Säure 880, —
 siehe auch Hydrazin-
 gruppe
 Phenylhydrazinsulfosäure
 624
 Phenylhydrazone 621, siehe
 auch Hydravone
 Phenylhydrazonhydrate
 621
 Phenylisocrotonsäure 948
 Phenylisocyanat und Hy-
 droxyl 542, 725, Enole
 493, Oxime 641 912,
 Amine 767, Diazoamino-
 vbdg 865, Hydrazo-
 vbdg 891, sog Akti-
 vierung 544, D 544
 Phenylisotazame 710
 Phenylisotiazon 714
 Phenylmethylcapten 706, 708,
 709
 Phenylmethylpyrazolon
 575, 795
 Phenylisophthalindicarbon
 saureamid 848
 Phenylloxymethylcarbonsäure-
 ester 495
 Phenylparacarbon 11
 Phenylphenotriazon 788
 Phenylpropionsäure 415,
 502
 Phenylpyrrolin 761
 Phenylsemicarbazid 640
 Phenylsemicarbazone 640
 Phenylsenfol 891
 Phenylsulfochlorid = Ben-
 zolensulfochlorid
 Phenylmethane 542, 544
 Phloroglucin, Prüf auf Di-

- resorcingeh 741, Ac 498, Eisenchlorid 464, und Methylenather 740, Ather 476, -Reaktion d Pentosen 718
- Phloroglucine, Reakt 464, 481, 492, Alkyl 481
- Phloroglucin-carbonsäuren 481, 563, 591, 592
- Phosgen, D 540, s Chlor-kohlenoxyd
- Phosphor, Best 227, 231, 243, 244, 252, 285, mPhosphorwolframaten 312, El Anal P halt Subst 177, Phosphorol, An 288
- Phosphorchloride 494 Oxychlorid 11, 500, 502, 506, 812, Pentachlorid 482, 608, 739, 910, Trichlorid 11, 452, 453, 454, 502, 679, 811
- Phosphormolybdänsäure 798
- Phosphorpentasulfid 325
- Phosphorperoxyd 14, 80, 81, 196, 506
- Phosphorsäure 252, 253, 259, 500, 522, 535, Ca-Salz 298, Cu Salz 275
- Phosphorsäurechlorid 771, 812
- Phosphorwolframsäure 797, Salze 311
- Phosphorylierung 771
- Phthalaldehydsäure 619, 639
- Phthalenreaktion 605
- Phthalestersäuremethode 430, 448
- Phthalid 557, 577, 612, 615
- Phthalidnethylylketon 613, 614
- Phthalidnethylylphenylketon 615
- Phthalimid, Abban 854, 857, K Salz 856
- Phthalonsäure 89, 558, 700
- Phthalsäure Anhydrid, Kr 21, u Alkohole 448, 454 u Resorcin 488, Kondens m Methylpyridinen 966, z Spalten v Semicarbazonen 391, 649
- Thiosemicarbazonen 651, Chlorid 910, Hydrazid-carbonamid 949
- Phthalsäuren 426
- Physikalische Konstanten, Best 86
- Methoden zur Bestimmung d Molekulargroße 323
- — zur Konstitutionsbestimmung f Enole 496
- Phytol 35, 149, 545
- Piazthiol 755
- Picolin 20, 88, 528
- Picolonsäure 387, Amid 852, Betam 842
- Pikramid 165
- Pikrinsäure, El Anal 165, Best 575, 582, 793, und Doppelpb 940, 950 Phenylisocyanat 543, Toluolsulfochlorid 532
- Pikrinsäuresalze (Pikrate) 30, 281, 302, 404, 652, 804, 833 835, 878, 885, Anal 794
- Pikrolonate 835
- Pikrolonsäure 794—796, 835, D 793
- Pikrotoxin 23
- Pikrylchlorid 532, 771, 910
- Pikrylhydrazone 635
- Pilocarpidin 833
- Pilotische Säure 671
- Pimelinsäuren 415, 609
- Pimaleone 429
- Pinen 407, 940
- Pinenglykol 407
- Pinonsäure 407
- Pnylamun 913
- α -Pipicolin 74
- Pipetazin 771
- Piperidin 401, 402, 615, 536, 658, 811
- Piperidinderivate, Dehydr 401
- Piperidylhydrazin 884
- Piperonal 409, 575, 742
- Piperonylpyrazolincarbonsäureamid 309
- Piperonylsäure 740
- Pipette von Landoit 124, Ostwald 124, 140, 350, Schweitzer u Lungwitz 140
- Piria-Schiffsche Methode z Halogenb 209, S Best 210
- Platin 159, 170, 943, Best 290, m Se halt Subst 302, — Te halt Subst 306, Chlorid 196, 797, 823, 833, 835, 841, Doppel-
- salze 10, 13 30 804, 806 810, 885, An 207, 213, 274, 290, 747 Explosive 878, An 290
- Platmincaptide 920
- Platinschwanz, D 844
- Polymerisation 498, 745 748
- Polyosen, Hydrolyse 505, 710
- Polypeptide 775, 801, Ag-Salze 572
- Popowsche Regel 392
- Porzellanschiffchen nach Denstedt 265, nach Mümmann 165
- Pringsheims Methode d Halogenb 212
- Propargylalkohol 963
- Propenylgruppe 9, 941, 945, 950
- Propionsäure 777, Anhydrid 536 Chlorid 536
- Propionylherung 498 536 538, Reduzierende 435
- Propylather, Anal 738
- Propylenoxyd 745
- Propylenesäuresäuredibromid 29
- Propylpropyläther 744
- Protoacetaldehyd 463
- Protoacetaldehyde 41, 740
- Prazisionsahn für Druck-regul 50, 52
- Pseudoammoniumbasen 823
- Pseudobaptisin 13
- Pseudobutane 845
- Pseudocumenol 463
- Pseudocumol 18, D 398
- Pseudopodalkylate 822
- Pseudokodemon 689
- Pseudokontrolle 917, -Reaktion 452
- Pseudophenylsigsäure 859
- Pseudosäuren 494, 613, 693, (Isomerosvbdg), 700 (Chimonosvbdg, Hydrone) 750 (Alkylensvbdg) 855 (Säureamide) 918 (Isomerosvbdg)
- Pulegon 664
- Pyridine 665
- Pyknometer 137—140
- Pjrazole 624, 697, 859, 947
- Pyrazolreaktion 698
- Pyren 4
- Pyridazin 564

- Pyridm, Kr 20, 21, 623,
628, Los 41, 548, 573, 623,
628, 930, 934, Reing
22, reines 20, 501, 529,
B 402, Hydrat 47, in
Acet 501, 503, 506, Benz
zoyl 528, Beckmann
sche Uml 911, u Oxime
641, unges Säuren 949, o-
Xylenbromid 817, —
Chlorhydrat 619, Salze,
Zersetzlichk 564
- Pyridinamidosauren 856
- Pyridinbasen 41
- Pyridinbetain 839
- Pyridincarbonsauren,
Umkr 10, Isol 385, 386
Jodmethyle, An 215,
a- 465 (Eisenr) 561, 564
(Zell), Cu Salze 572,
Amide 851, 852, Ester
557, 583, 587, 589, 591,
Isol 588
- Pyridinderivate, N-Best
196, Flammenfarb 304
— Umkr 10, — Diaz
792, 803, 863, Eisenchlor
ridr 404, 465, Eisen
oxydul (Skraup) 465,
Ox 385, 388, a- und y-
Methyl, Reaktionsfab
966, Halogensubst 965
- Pyridin ketone 429
- Pyridone 544, siehe auch
Oxypyridine
- Pyridylcarbinole 429
- Pyrogallol, Benzoyl 526,
Eisenchlorid 463
- Pyrogallole 491
- Pyrokommehammsäure 404
- Pyromelkazonensäure 465
- Pyrons 643
- Pyrral 20, 663
- Pyrraldehyd 675, Ni-
troxyh 673
- Pyrralderivate, N-Nachw
181
- Pyrralreaktion 181, 608,
609
- Pyrraldicarbonsaure 790,
Amid 847
- Pyrrhumverbindungen 269
- Quarz 315
- Quarzglas 153, 163, 177,
Sand 437, 448
- Quaternare Ammonium-
salze 843, 844
- alph Hydrazine 879
- Quaternare Basen, Best
828, z Veis 483
- Quecksilber 17, 195, 317,
972, Bad 100, Best 243,
291, 292, 293, Acetat
401, Alkyl 879, Chlorid
752, 828, 835, Doppel-
salze 806, Nitrat 909,
Oxyd 162, 187, und
Hydrazinbdg 890, Hy-
drazine 878, 879, 880,
883, Isomtrie 832, Salze
u Acetylene 963 Ammo-
nien 798, von Mercap-
tanen 929, Thiosemi-
carbazonen 650, Sulfat
454
- Quecksilberverschluß nach
Marek 154, Siemens
u Halske 412
- Quercetin 323
- R-Salz 472, 781
- R-Säure 789
- Radziszewskys Vor-
fahren 831
- Raffinose 712, Best 630
- Reaktion von Angeli und
Rimini 670-673
- Baco vesco 460
- Baeyer 934
- Bulow 881, 918
- Cannizzaro 668, 669,
748
- Chancel 453, 454
- Deniges 454
- Doeblner 673
- Ehrlich und Sachs
690
- Einhorn 675
- Gabriel 856
- Grignard 443, 459,
499, 547, 749, 930
- Hell 449
- Jaroschenko 452, 453,
454
- Konowalow 918
- Lieben 393, 726
- Liebermann 466, 899,
905, 914
- Molisch 671
- Neubauer 935
- Nolting 609
- Perkin 705
- Sandmeyer Gatter-
mann 783, 784, 785
- Scholl und Bertsch
489
- Schotten Baumann
443, 497, 508, 525, 528,
529, 538, 539, 760, 762,
763, 767, 768
- Reaktion von Seliwanoff
715
- Siegfried 801
- Skraup 465, 571
- Stephan 448
- Tschugaeff 459, 931
- Reaktionsfähigkeit, Einfluß
v Kernsubstitution 441,
965, Katalysatoren 443
- Reduktion 427, im Wasser-
stoffstrom 31, durch
Jodalkyl 491, Jodwasser-
stoffsäure 439, Phenyl-
hydrazin 871, 922 Platin
439, nach Ladenburg
428, 430, 609, 610, 913,
941, 942, Baeyer 436,
439, Berthelot 439,
Ipatjew 944, Will-
stätter 441, 943
- von tert Alkoholen 455,
Avokorp 870, 875, Di-
azok 863, 864, Hydra-
zok 890, Lactonen 616,
Oximen 913, Saureami-
den 855, Terpenen 397
- Reduktionsmittel z Ent-
farben 9
- Reduktionswirkungen der
Aldehyde 660, Alkylen-
oxyde 748, Amine 660,
Phenole 660, von Phenyl-
hydrazin 871, 922
- Reduzierende Acetylierung
431
- Alkylierung 436
- Benzoylierung 435
- Propionlierung 435
- Kalkschmelze 418
- Reduziersalz 639
- Regel von Armstrong u
Wynne 971
- Liebermann u Kos-
tanecki 487
- Reimannsche Wage 142
- Reinigungsmethoden f or-
ganische Substanzen 3,
309, 413
- Resacetophenon 509, 759
- Resorcin, B 422, 423, Alkyl
480, 481, Eisenchlorid
464, Gefr 347, Furoxyher
539, und Aldehyde 679,
Formaldehyd (Methylen-
ather) 742, Ketosen 715,

- Saureanhyd 605, -Lösung z Umseheid 11
 Resorcincarbonat 676
 Resorcinkohlenäurehydrazid 675, D 676
 Resorcinreihe 488.
 β -Resorcylnsäure 692
 Resubstitutionen 441
 Reton 77, Chimon 695
 Rhamnetin 732
 Rhamnose 714, 719
 Rhodanammonium 805, 807
 Rhodanate 792
 Rhodanide 854.
 Rhodiol = Geraniol.
 Rhodophyllin 24, 163
 Ribose 625
 Rimbauchs Tabellen 114 bis 116
 Ringsprengungen 937, 940, 941
 Rohrzucker 712, 714, 723
 Siehe Zucker, Kandiszucker
 Rosmdone 434, 827
 Rosmdonoxim 841
 Rosmdulme 627
 Rosolsäure 573
 Ruhrer nach Beckmann 340, 341, Kaiser 341, Meyerhofer 126
 Russels Methode der S Best 227

 Sabatier-Senderenssche Methode 490, 942, 955
 Saccharin 575
 — (Zucker) 616, — Säure 717
 Saccharose = Rohrzucker
 Safranine 827
 Safraninreaktion 809
 Safranone 639
 Saftrol 742
 Salbenartige Substanzen, Smp 100
 Salicylaldehyd 492, 507, 575, 677, 895
 Salicyloanthranilsäure 463
 Salicylsäure 106, 196, 420, 563, 590, Amid 463, 575, Derivate, Reakt 462, 583, Ester 484, 588, Hydrazid 575
 Salginimcarbonensäure 464
 Salmiak als Katalysator 619, 620
 Salol 588
 Salpetersäure z Kr 10, 13, 572, z Oxyd 383, 385, 388, 409, Entf 386, z Ester 583, 586, f Acet 506, und Alkohole 463, sekund Sauren 571, Dreifache Bdg 414, Zucker 711, Ester Anal 200
 Salpetersäurereaktion der Nitrosoverbindungen 899, Peroxyde 927
 Salpeterschwefelsäure 386
 Salpetrige Säure z Entf 9, und Amine 774, 775, 776, 781, 812, 815, der Pyridinreihe 792, 818, Diamine 781, Hydrazine 877—880, 883, 884, Hydrazobdg 890, 891, Semidine 894, Saureamide 831, saures Methylen 689, 698, Nitrobdg 917, Dioxybenzole 489, Phloroglucine 492, Ester Anal 903
 Salze, Entwässern 11
 Salzsäure, Kr 10, 13, 24, 572, Best 216, 500, f Acetyl 506, Beckmannsche Uml 910, 911, Esterf 582, Vers 517, 829, Spalten von Hydrazonen, Ozononen 635, und Acetate tert Alkoh 460, Isontrok 918, Oxyssäuren 607, 608, Zucker 710, 712
 Sand siehe Quarzsand
 Sandmeyer-Gattermannsche Reaktion 783, 784, 785
 Saponin 163
 Sauerstoff, Entf 9, D 154, 190, Best 297, Aktivierung 660, aktiver, Best 925, 927, 928
 Saure Acetylierung 499, 500
 — Alkylierung 476
 — Benzoylierung 525
 — Esterifizierung 582
 — Methylengruppen 582, 946
 Sameamide, Nachw 845, Best 847, B 900, D 658, 559, 831, Kr 26, 147, Smp 80, Gefr 347, Mausegeuch 145, Isontrolreakt 751, Red 855, und Hydrazine 881
 Saureanhydride, Umkr 17, D 38, Reakt 602, 603
 Best 603, und Alkoh 449, Phenylhydrazine 624
 Saureamide 500, 501
 Saurechloride, Umkr 17, Anal 216, B 608, D 533, 558, Reakt 589, Absp von CO 568, und Enole 494, Glykole 461
 Saurecyanide RCOON und Phenylhydrazin 830
 Sauregemisch-Veraschung 289, 318
 Säurehydrazide 605, Best 887
 Säureimide, Best 855, Aufsp 855—857
 Säuren Kr aus Ammoniakwasser 42, Trenn d Esterf 13, Gefr 347, als Katal 619, 620, Kal 421, Bromer 571, und Äthylendioxyde 745, Doppelb 945
 Säurespaltung 609, 707
 Säuretoluide 560
 Schäffer-Säure = 2 6 Naphtholsulfosäure 789, -Salz (Na-Salz) 472, 781, Best 476
 Schäumen, Verhinderung 71
 Scheiblers Methode der Goldbest 274
 Schiffssäure Basen 818
 — Methode der Halogenbest 209, S-Best 210, Acetylbest 518
 Schmelzmaße 500, 504, 583, 711, Best 712
 Schmelzpunkt, Einfl von Verunrein 88, Best 30, 34, 35, 86, 87, farbige od gefärbte Subst 96, hochschmelz 97, luftempfindl 98, niedrigschmelz 98, lebrige 99, salbenart 100, zersetzl 103, explos 92, 103, 105, hygroskop 104, unter dem Mikroskope 101, mit d Bloo Macquenne 105, mit elektr Strom 102, von Hydrazonen und Ozononen 90, benzoxyher ten Aminosäuren 761, Umlagerungen bei 843, Regelmäßigkeit 106, zu Identifizierungen (Mischungsschmelzpunkt) 43

- Schotten-Baumannsche Reaktion 497, 508, 525, 528, 529, 538, 539, 760, 762, 763, 767, 768
- Schulz'sche Methode der Chlor Best 214
- Regel 8
- Schlüttelvorrichtungen 39, 124
- Schützen reaktiver Atomgruppen 388, 408
- Schwefel, Nachw 182, 221, 222, Best 175, 210, 214, 222, im Leuchtgas 235, in Thioharnstoffen 932, Th-halt Subst 307, Ag-halt Subst 302, 651, Bad 325, zum Dehydr 405
- Schwefelhaltige Substanzen, El Anal 161, N-Best 187, Methoxylbest 736, N Methylbest 838
- Schwefeläthyrid, Fluss 12, zum Entfärb 6, 9 Siehe Schweflige Säure
- Schwefelkohlenstoff, K₁ 17, 21, Los 40, 526, Reing 17, Entf 18, Siedek 377, und Amine 752, 818, Hydrazine 878, Hydrazol-Körper 891, Semidine 895
- Schwefelsäure, Bad 91, Tr 80, 82, K₁ 10, 13, Los 384, Tension 867, Gefr 346, Sied 355, z Rein 9, Entf 385, Best 235, 236, z Acetyl OH 504, Amine 756, 757, Benzoyl 530, Dehyd 400 401, Ester 582, 583, f Beckmannsche Uml 910 911, z Vers 517, 518, 830, 831, z Absp Sulfogr 441, Spalten Semicarbazone 649, und acetyl Äther 744, Oxydsäuren 607, 608, 610, Hydrazine 882, Nitrosok 900, unges Saur 948, 949, Zucker 710
- Schwefeltrioxyd und Amine 775
- Schwefelwasserstoff 6, 898
- Schwefelwasserstoffamine thode 577
- Schweflige Säure z Entfärb 6, 9, z Fallen 27, 28, 853 (Ammonsauren), Kr 873, z Ester 589, und Aldehyde 665
- Schwer verbrennliche Substanzen, El Anal 159 767, N-Best 187
- Schwimmexsiccator 80
- Scoparin 530
- Seide 417
- Seitenketten, Abox 384, 387
- Selen, Best 299
- Selenarolverbindungen 299
- Selenoxen 299
- Selenverbindungen, explosive 279
- Semicarbazid und Aldehyde 391, 646, Ketone 646, Diketone 694, 696, Chinnone 703, D, 645, 646, Salze 644, 648, Verun 645
- Semicarbazidmethode zur Trenn u Best von Carbonylverbindg 650
- Semicarbazone, Stereoisom 655, Anal 650, D 643, 646, von Brenztraubensäurestein 640, 649, Oxy-acetonstein 594, 649, aus Oximen 649 Spalten 391, 649, und Anilin 649
- Semidine 893
- Semidinumlagerung 892
- Semioxamazid 655, 686, 722
- Sentole, Anal 244, 930, und Hydrazine 878
- Senfolreaktion 752
- Serin 799
- Serum, Fe-Best 265
- Siedepunkt 86, Best 108, kleiner Subst-Meng 109, 110, Regelmaß 119, Erhöhd Zusätze 69, zu Mol-Gew Best 347
- Siedeverzug, Verhinderung 5, 48, 62, 69, 78, 109, 347, 348, 352, 354, 710
- Silber, Best 302, 932, 964, 965, in Se halt Subst 302, z El Anal 160, 161, 167, 175, z Veraschen 315, -Lösung, Red 890, -Spiegelreakt 660, 748
- Silberacetat 402
- Silberjodat 297
- Silbermethode 827
- Silbernitrat, Bad 91, 98, z Klären 8, z Entschwefeln 753, und Aldoxime 909, Hydrazine 879, 885, Nitrosoverbindg 938, Senfole 930 Thioharnstoffe 931, dreifache Bindung 964
- Silbernitrit 448, 800
- Silberoxyd 401, 480
- Silberpermanganat 383
- Silbersulfat 402
- Silbersalze 25, 27, 30, 208, 386, 571, 572, Dest 566, der Acetylene 963, 964, von Oxydsäuren 608, 612, Polypeptiden 572, Thiosemicarbazonen 651
- Silicium, Best 303, Chlorid 812, Phenylchlorid 304
- Silicobenzoesäure 306
- Silicoheptylkohlensäures Natrium 304
- Silvestren 798
- Skraup'sche Reaktion 465, 571
- Sobrerol 407
- Sodalösung z Umkl 11
- Sodaquarz 237, 238
- Sorbinose = Sorbose
- Sorbose 714, 719
- Soxhlet's Apparat 5, 202
- Spalten von Azokörpern 871, 872, 873, 875, 891, 897, Benzoyld 536, Benzylphenylhydrazonen 632, Bromphenylhydrazonen 627, Furcylderiv 539, Hydrazinverbindg 890 bis 892, Hydrazinen 879, 880, 885, Naphthylhydrazonen 635, von Semicarbazonen 649, Thiosemicarbazonen 651, Oxydative 409 Siehe auch Verseifen
- Spektroskopische Unterscheidung von Aldehyden und Ketonen 679
- Spezifisches Gewicht 86, Best 186, von Flüssigk 137
- Sprengrung von Doppelbdg 405
- Spriteosin 477
- Stabilitätsverhältnisse der Oxime 911 912
- Stammsubstanz, Ermittlung 381
- Starke 712
- Starkelösung, D 267
- Stearinsäure 18, 345, 346, 347, 567, Anhydrid 536, 537, Chlorid 636, 637

- Stearolsäure, B 414
 Stereovylsäure 414
 Steinkopfs Apparat 31, 436
 Stephanische Reaktion 448
 Stereoisomere Hydrazone, Ozonone 634, 635
 — Oxime 911, 912
 Sterische Beeinflussung der Alkylierung von Phenolen und Alkoholen 477, 481
 — — der Carboxylabspaltung 561, 564
 — — der Abspaltung von Sulfogruppen 423, 441
 — — der Semidinbildung 897
 — — Behinderung der Acetylierung von Aminen 756, 759, 815, von Hydroxyl 508, von Oximen 908
 — — der Alkylierung von Basen 820
 — — der Alkoholaddition an Doppelbindungen 945
 — — der Amidbildung 560
 — — der Azofarbstoffbildung 466
 — — der Betainbildung 591
 — — der Benzoylierung 761
 — — der Bulow'schen Reaktion 882
 — — der Diazotierung 789, 790
 — — der Esterbildung 586, aus Chloriden 589, aus Säureanhydriden 603
 — — der Fluoreszenzreaktion 488
 — — der Halogenaddition an Doppelbindungen 936, 938
 — — der Nitrosierung 816
 — — der Oximierung 639, 640, von Chimenen 700
 — — der Kondensation von Aldehyden mit Methylenketonen 687
 — — der Reduktion von Nitrokörpern 923, von Oximen 914
 — — der Ringbildung 710
 — — der Semicarbazonbildung 648
 Sterische Behinderung der Veresterbarkeit von Säureaminen 847, 849 von Nitrilen 830, 831 Siehe auch Sterische Beeinflussung
 Stabthyl 219
 Stickstoff, Nachw 143, 144, 180, Best n Dumas 182, Kjeldahl 192 195, Valeriantriapp und Will 193, Dennstedt 197, D 961
 Stickstoffhaltige Substanzen, El An 159 Kal 117
 Stickoxyde und Doppelbindung 947
 Stilbazole, B 906
 Stilben 411, 967
 Stilbazoniumbasen 896
 Stößen Verhinderung siehe Siedeverzug, Verdunstung
 Strigauer Erde 7
 Sturmtaum, Best 305
 Styrynnin 882
 Styrylhydantoin 814
 Styrole 941, 942
 Suberon 775
 Suberone 498
 Suberylmethylamin 775
 Sublimieren 28, 35, im Einschmelzrohre 39, im Vakuum 36, des Kathodenlichts 39
 Sublimierende Substanzen, Smp 97, 105
 Substituenten, gegenseitige Beeinfluss 965
 Substituierte Phenylhydrazone 625
 Substitutionsregeln 967, 970, 972
 Succinaldehyd 747
 Sulfanilsäure 469, 785, Best 781
 Sulfate 13
 Sulfhydrate 616
 Sulfieren = Sulfomeren, Sulfurieren 810, Regeln für d Anthrachinonreihe 972, Naphthalinreihe 971
 Sulfinsäuren 864
 Sulfiterverbindungen 663, 664
 Siehe auch Bisulfiterverbindungen
 Sultobenzoesäure 424
 Sulfocessigsäure 505
 Sulfogruppe, Best 933, Abspalt 69, 441, 972, Einsatz d Aminiest 425, Chlor 425, Cyanwst 424, Carboxyl 424, Hydroxyl 423 Siehe auch Sulfosäuren
 Sulfonharntstoff 204
 Sulfonharntstoffe 804
 Sulfosäuren, Anal 214, 933, S Best 241, Umkr 10, Salze 27, als katalys 530, zur Acetylbest Kal 420, 933, Z 572, Ester, An 736
 Sulfozimsäure 442
 Sulfurylchlorid 775
 Superoxyde im Äther 14
 Siehe Peroxyde
 Suspensionen, Zersetzung 412
 Sylvan 747
 Syn-Formen 907
 Synaldoxime 693, 907, 909, 912, Acetate 907
 Synaldoximeessigsäure 908
 Tabelle zur Dampfdichtebestimmung nach V Meyer 329, nach Bleier u Kohn 335
 — von Obach 599
 — von Rimbach 106, 114
 — zur Stickstoffbestimmung nach Dumas 190, 191
 — der Tensionen von Benzol-Wasserdampf 681
 — zur Wasserstoffbestimmung nach Baumann 584, 585
 Talk 7
 Tanacetin 940
 Tanninsäure 415
 Tetrizin 694
 Taurin 143
 Tautomere 493
 Teerfarbstoffe, Anal 316
 Teilungskoeffizient 39
 Tellur, Best 305
 Tellurmethyliodid 305
 Tellurplatinverbindungen 306
 Tellurtriäthyljodid 306
 Terephthaldehyd 385
 Terpenalkohole 11, 477
 Terpene, Ox 382, 305, 406, Abbau 396, und Nitrosylechlorid 938
 Terpenketone 429, 642, 643
 Terpenolacetat 899

- Terpentinol 21 502
 Terpinenderivate, Smp 34
 Terpinool, Acet 502, 507,
 Ox 406, 407, Naphthyl-
 methan 545
 Tertiäre Alkohole 407, 437,
 454, 455 499, 502, 505,
 508, 530
 — Amine 758, 815, 866
 — Sauren 562
 Tetraäthylidiaminobenzo-
 phenon 429
 Tetraäthyltetrazon 290
 Tetrabromanthrachinon
 422
 Tetrabrombenzol 401
 Tetrabrombenzonal 831
 Tetrabrombenzoylchlorid
 559
 Tetrabromdimethyl-
 cumaron 999
 Tetrabromkohlenstoff 395
 Tetrabromkresol 399
 Tetrabromnormather 477
 Tetrabromphenylhydrazin
 635
 Tetrabromxytol 388
 Tetrachlorathan 16
 Tetrachlorhydrodiphenazin
 19
 Tetrachlorkohlenstoff 16,
 40, 42, 43, 415, 641
 Tetrachlortoluol 388
 Tetrahydrobiphenylenoxyd
 748
 Tetrahydrocarbazole 403
 Tetrahydrochinaldin 401
 Tetrahydrochinolin 401
 Tetrahydrochinolin-carbon-
 säure 401
 Tetrahydrogeranumsäure
 408
 Tetrahydronaphthochinoln
 401
 Tetrahydroxychinolin 843
 Tetrahydropapaverin 13
 Tetrahydropyryone 641
 Tetramethyläthylennitroso-
 chlorid 899
 Tetramethylidiaminobenzo-
 aldehyd 492, 624
 Tetramethylidiaminobenzo-
 hydriol 88
 Tetramethylidiaminobenzo-
 phenon 429
 Tetramethyldianthrachino-
 nyl 420
 Tetramethylenoxyd 746
 Tetramethylxeton 746
 Tetranitrodichlorazobenzol
 19
 Tetranitrohydrodiphenazin
 17, 19
 Tetranitronaphthalin 12
 Tetranitrotetraoxyanthra-
 chinonazin 12
 Tetranitrosobenzol 900
 Tetraoxyanthrachinon 488
 Tetraoxychinon 555
 Tetraoxypyridin 465
 Tetraoxysäuren 406
 Teträphenylzinn 314
 Tetrasäure 22, 609
 Tetratolyldiazanti-
 monpentachlorid 248
 Tetrazon 671, 700, 878,
 883
 Tetrasäure 575
 Tetronsäure 555, 575
 Tetronsäurereihe 557
 Thallin 465
 Thallium, Best 306
 — Dalkylverbindungen
 307
 Thalliumhaltige Substanzen
 El Anal 177
 Thermometer, Prüfung 121,
 nach Beckmann 337,
 Landsberger 357
 Thermostaten 124, 125, 596
 Thiazine 827
 Thiazine 838
 Thioamide 931
 Thiobiazolbildung 679
 Thiocarbonylchlorid 807
 Thiocummin 641
 Thioessigsäure 758
 Thioharnstoffe 752, 931,
 S-Best 932, 933
 Thiohydantoin 658
 Thioniumsalze 797
 Thionylamine 753
 Thionylchlorid, Kr 11, Tr
 82, für Säurechlorid 533,
 558, Entf 534, und Al-
 kohole 456, Amine 753,
 811, Betaine 841, Brenz-
 catechine 487, Hydrazine
 878, 882, Ketonshuren
 706, Oxyssäuren 607, 611,
 Methyläther 739, für
 Ester 588
 Thiophen 21, 145, 427,
 Anal 241, und σ Keton-
 säuren 707
 Thiophenaldoxim 911
 Thiophencarbonsäuren 36
 Thiophenderivate, S-Best
 242, Liebermannsche
 Reaktion 466
 Thiophenolsulfosäuren 30
 Thioessigsäure 553, 930
 Thioessigsäure 650
 Thioessigsäure, D 267
 Thioetherbindungen, An 929,
 und Hydroxylamin 640
 Thioessigsäure 650
 Thorium, Best 308
 Thoriumacetylaceton 308
 Thymol 106, 325, 347, 462,
 464, 716
 Thymonoleinsäure 710
 Tierkohle 4 ff, 65
 Titan, Best 308, Acetyl-
 aceton 308, Chlorur 789,
 794, 875, 876, 922, D
 876, Tetrachlorid 308,
 876
 Titrieren 81, von Aminen
 780, Enolen 495, Lac-
 tonen 612, Lactonsäuren
 613, Hydrazinen 885,
 Säuren 572, mit KOH
 anders als mit NaOH 573
 Toluidinderivate 20
 Tollens Reagens 600,
 Zuckerreaktionen 718,
 719
 Toluchon 624
 Toluidine 346, 347, 442,
 Best 781
 Toluol 18, 72, 77, 85, 502,
 635
 Toluolsulfoclorid 532 764
 Toluyldiamin 693
 Toluyläuremethylester 347
 Tolyldiazon 882
 Ton 7
 Tonerde 7
 Tonerdebeize 487
 Toxikologische Untersuch-
 ungen 244
 Traubenzucker = Glucose
 Trehalose 712
 Trennung von Alkoholen
 und Aldehyden 430, von
 Ketonen 429, von Basen
 763, 818
 — — Hydraziden 883
 — hydroxyhaltiger Subst-
 von Kohlenwasserstoffen
 459
 Triamine 756
 Triarylcarmole 24
 Triäthylamin 835
 Triäthylphloreoglucin 478,
 782

- Triäthylselenjodid 300
 Triazopropionsäureester 802
 Tribenzylmethylpseudo-morphin 635
 Tribromanil 870
 Tribromanisol 733
 Tribromanthrachinon 422
 Tribrombrenztraubensäure 10, 24
 Tribromoxyphthalanhydrid 17
 Tribromoxycylylenjodid 215
 Tribromphenol 346, 478
 Tribromphenylhydrazin 635
 Tribromtoluolene 30
 Tribromtoluol 733
 Trichloräthylen 16
 Trichlorbenzoylchlorid 589
 Trichlorol 273
 Trigonellin 842
 Triketone 498, 602
 Trimethoxyvinylphenanthren 23
 Trimethylamin 833, 834, 835, 842
 Trimethylbutyrobetan 842
 Trimethylololonsäure 465
 Trimethylolololdimethansäureester 840
 Trimethyldehydohexon 747
 Trimethylenbromid 774
 Trimethylnaphthalin 398
 Trimethyloxydinoxybenzol 832
 Trimethylphenylumjodid 726
 Trimethylphloroglucin 476, 492
 Trimethylpropylobetan 842
 Trimtrobrenztraubensäure 561, 603
 Trimtrochinolone 12
 Trimtrokresol 923
 Trimtrotmtracine 771
 Trimtrophenylylhydrazin 702
 Trimtrotol 947, 388
 Trimtroxylenol 923
 Trioxylbenzoesäure 463
 Trioxylglutarsäure 263
 Trioxypiclin 660
 Trioxypyridin 465
 Triphenidoxazin 19
 Triphenylcarbinol 454, 500, 543
 Triphenyldinitrovermut nitrat 310
 Triphenylen 403
 Triphenylsäure 830, Amid 847
 Triphenylglyoxalin 814
 Triphenylmethanreihe 827
 Triphenylsilicol 305
 Tripeptide 801
 Triazoverbindungen 875
 Triäthylphosphin 285
 Trockene Destillation 67
 Trockenschranke 75, 77
 Trocknen 33, 38, fester Körper 74, im Leuchtgasstrome 77, im Wasserstoffstrome 31, im Vakuum 78, Kathodenleuchtvakuum 79, hygroskop. Subst. 164, über bestimmten Trockensubst. notwendig, resp. unstatthaft 80, 912, von Flüssigkeiten 47, 82
 Tropidin 401
 Tropinon 688
 Tropinapinakon 509
 Truxillsäure 498, Anhydrid 498
 Trypsin 845
 Trypsinfibrinpeptone 801
 Tyrosin 799, Sulfosäure 464
 Überhitzter Wasserdampf 72
 Übermangansäure 382, 388, siehe auch Permanganate
 Übersättigte Lösungen 23
 Überschaunen, Verhindern von 265, 315
 Überschmelzung 28
 Übertragungskatalyse 494
 Umestern 478
 Umkristallisieren 6, 10, 22, unter Druck 24
 Umlagernde Medien 910
 Umlagerung bei Acet 449, 759, Dehyd 404, beim Schmelz 843, Ersatz von Sulfogruppe durch Aminrest 425, Kal 422, 423, Bromaddition 938, Ox 382, 408, 455, Red 427, 943, durch JH 440, 447, — von Alkylenoxyden in Aldehyde 745, 748, Betainen 843, Estern in Betaine 843, o-Estern der Enole 603, Hydrazin 891 von Keto- in Enolform 494, von Acetylenen 963, ungesätt. Verbindungen 9, 947 Diazoamin 863, 898
 Umlagerung, Beckmannsche 853, 909
 Umscheiden 11, 35
 Umwandlungsgeschwindigkeit von Synaloxanacetat in Nitril u. Essigsäure 908
 Undecylamin 415
 Ungesättigte Aldehyde 607, 944
 — Alkohole 942
 — Amine 410
 — Carbinyl 942, siehe auch unges. Aldehyde u. Ketone
 — Ketone 396, 649 661, 664, 911, 944, Diketone 699
 — Ester 944
 — Phenole 944, Phenoläther 941
 — Lactone 708
 — Hydrazine 883
 — Kohlenwasserstoffe 410, 941—944
 — Verbindungen u. Ozon 409, 411, 936, Busilit 664, Malonsäureester 946, Permanganat 944, Osmiumtetroxyd 935 Adiditionsreakt. 936, Entf. 398, 400 — Siehe auch Doppelbindung, Dreifache Bindung
 — Säuren 410, 412, 562, 941, 942, 947, $\alpha\beta$ 403, $\beta\gamma$ 406, $\gamma\delta$ 406
 — Säureamide, Abbau 854
 Unterchlorige Säure 947
 Unterphosphorige Säure 863
 Unterscheidung von Azon- und Diazo 870
 — aliph. u. arom. Diazovbdgen 858
 — Alkyl- u. Propenyl 950
 — aliph. u. arom. Aminen 775
 — Äthern u. Estern 738
 — Aminosäuren u. Säureimiden 853
 — Alkylenoxyden u. Aldehyden 749
 — o-Acetyl u. n-Acetyl 1761

- Unterscheidung von prim., sek., tert. Basen 703, 818
 — prim., sek., tert. Säuren 568
 — Nitrilen und Isocyaniden 832
 — Nitroso- u. Isocyanos- hydrid 899
 — Hydraziden und Hydrazonen 882
 — Semidinen und Diphenylbasen 897
 Unverseifbare Äther 733
 — Acetyl-derivate 759
 — Säureamide 848
 — Nitrile 831
 Uamidosäuren 802
 Uramil 768
 Uran, Best. 309
 Uransalz z. Reingen 309
 Urethylacetat 466, 497
 Ureidosäuren 768
 Urethane 444, 511, D 539
 Urstoffsäure 181
- Vakuumdestillation nach**
 Anschutz 54, Bedford 63, Erdmann 63, E. Fischer u. Harries 60, Kahlebaum 50, 53, Wohl und Losanitsch 65
 — trockene 67
 Valeraldehyd, Thiosemicarb. 651
 Valeriansäure u. Oxime 641
 Valeriansäurechlorid 536
 Valerolacton 615
 Valeron 15
 Valne 798
 Vanillin 409, 479, 492, 502, 507, Titr. 575, Best. 654, 686
 Vanillinsäure 464
 Vanillos Methode der Ag. Best. 303
 Varentzapp-Willache Methode 193, 417, 418
 Vegetabilien, F. Best. 273
 Veratrol, 346, 480, 483
 Veratrylchlorid, D 533
 Veratrylalkohol, B 480
 Verbrennungsöfen 157, 168, 169, 172, 176, 177
 Verdünnung von Acetyl durch Benzoyl 509, 761, 4thoxyll durch Acetyl 509, Benzoyl durch Acetyl 509, 527, Isobutyl durch Acetyl 509, Brom durch Chlor 786, NH₃ durch den Hydrazinrest in Säureamiden 881, der Isocyanos- durch die Hydrazido- und Phenylhydrazidogruppe 913, gegen- seitige von Alkylen 822, von Hydrazinen 635 Siehe auch Oxime aus Thio- hydriden
- Verdünnung, Einfluß auf Esterbildung 591
 Verdunsten 25
 Verfahren siehe Methode
 Verseifung von Acyl-derivaten 509 ff., m. schmelz. Kali 512 unter Druck 420, von Estern d. Wasser 10, Phenoläthern 482, Methylenäthern 739, von Nitrilen 829, 830, Säure- amiden 847 ff.
- Verunreinigungen, Entfer- nung durch Thierkohle 4ff
 Verwandlung von Oximen in Hydrazone 913
 Vesuviumreaktion 791
 Vinylalkohol 493
 Vinyläthyläther, Verseifung 483
 Vinylsäure 949, 950
 Vinylgruppe 941
 Vorbereitung zur Analyse 3ff
 Volagen für fraktionierte Destillation 56—59, 62
 Vulpensäure, Acid 554
- Wachsalkohole** 451
 Wachsarten 952
 Wagner-Knopsches Azotometrie 580
 Walker-Erde 7
 Wanderung von o-Acetyl an N 761, N-Acetyl an O 761, 762
 — von Hydroxyl 824, 827, 843
 — von Methylgruppen 438, 441, 481, 643
 — von Sulfogruppen 971
 Wasser, Bad 77, Entf. 43, 80 Nachw. 84, Gef. 346, Siede 122, 359, 363, K 377, Kr 10, 21, 24 Siehe auch Kristallwasser
- Wasserdampfdestillation 68
 Wasseraddition an Doppelb. 946, dreifache B. 963
 Wasserabspaltung aus mehrwert. Alkohol 407
 Wasserfang 43
 Wasserstoff, Nachw. 143, Best. 146, 154, m. hy- groskop. Subst. 164, neben N 192, Reing. 959, Ta- belle des spez. Gew. 584, 585, u. Doppelbindungen 941, 955
 Wasserstoffsuperoxyd für Anal. v. Salpetersäure- estern 200, 201, z. Ox. 388, z. Verseif. v. Nitrilen 831, u. α -Oxysäuren 606, α -Ketonsäuren 707, σ -Diketone 696, Hydra- zine 880
 Wasserstoffzahl 962
 Wein 244
 Weinsäure, Phthaleinreak- tion 605
 Weinsäureester 24, 586
 Wertbestimmung von Re- duktionsmitteln 955
 Willstättersche Reduk- tionsmethode 441
 Wismutalkyle 310
 Wismutbest. 310
 Wismutoxyd z. S. Best. 246
 Wismutthioharnstoffiod- and 311
 Wismuttritylphenyl 310
 Wittsche Spaltung 871
 Wolfram Bestimmung 311
 Wolframsäure 163
- Xanthion** 641, 643
 Xanthion, Oxim 641, Hy- diazon 642, 643
 Xanthinderivate, Alk. 481
 Xanthidrol Oxim 643 Se- micaibazon 643
 Xylan 721
 Xylenole 463, 464
 Xylidin 704, Best. 781
 Xylochinon-4-dichlorid- imid 212
 Xylol, Tr. 81, 85, K₁ 18, 21, Los. 527, 814, Ox. 385, Bad 77, 325
 Xylosaffran 810
 Xylose 714, 719, 721
 Xylosebenzylphenyl- hydrazone 631

- o Xylylenbromid und primäre Amme 772, sekundäre Amme 810, test Basen 817, D 773
- Zahflussige Substanzen,**
Dest 55
- Zahno, Fl-Best** 273
- Zeisel'sche Methode** 720, nach Gregor 734, nach Kauflei 736
- Zentrifugieren** 34, zur Zerstörung von Emulsionen 40
- Zerewitinoffs Methode** 547, 551, 930
- Zeisel'sche Substanzen,**
Snip -Best 103, 105
- Zinnaldehyd u Semioxam-**
azid 655
- Zinnsäure, Ox** 411, B 442, Red 941, Ester 947
- Zink, Best** 201, 313, z N-Nachw 222, zu Red 429, 431 Siehe auch Zinkstaub
- Zinkacetat** 8 501
- Zinkalkyl u Aldehyde** 669
- Zinkäthyl u Alkylenoxido-**
749 u Amme 775, Saueranhydride 604
- Zinkchlorid** 9, 91, Doppelsalze, Anal 313
- Zinkchloridbisdioxyl-**
amin 639, D 640
- Zinkoxyd** 250, 251, 315
- Zinkpermanganat, Ox** 383
- Zinkpikrat** 313
- Zinkreagens f Eisen-Best**
267
- Zinksalze** 572
- Zinkstaub, Wertbest** 921, 955, zu Red 913, 921, nach Willstätter (+JH) 441
- Zinkstaublampe** 433, 435
- Zinkstaubdestillation** 436
- Zinn, Best** 313, z Red 913
- Zinnbromid, Gefr** 346
- Zinnchlorid** 8, 9, Bad 325, Titerat 919, D 919
- Zinnsalz z Red** 871
- Zinntetrachlorid für Acet**
506
- Zukon, Best** 315
- Zukonacet, lnceton** 315
- Zukonpikrat** 315
- Zucker für N-Best nach**
Variantiupp-Willstätter f Kjeldahl 190, Fl Anal n Benedict 160, f Halogenbest 213 ~ Phthalenreaktion 605
- Zuckerarten** 710, Alkyl 480, Benzoyl 520 Benzoyld Weis 514, Diphenylhydrazone 632, Mäthylennäther 740, 742, Naphthylhydrazone 634, Oxime 636, Aminoguanidine 653, Semicarbazone 648, Phenylurethane 543, Hydrazine 628, 629, 631, Benzylhydrazidbigen 653, 654.
- Zuckerkalk z Weis** 510, D 516
- Zuckersäure, B** 711, 712, K Ag 712
- Zulkowsky-López, Methode der Halogenbestimmung** 212

Druck von Oscar Brandstetter in Leipzig

Verlag von Julius Springer in Berlin.

Anleitung zur quantitativen Bestimmung der organischen

Atomgruppen. Von Dr. **Hans Meyer**, Professor an der deutschen Technischen Hochschule in Prag. Zweite, vermehrte und ungearbeitete Auflage. Mit Textfiguren. In Leinwand gebunden Preis M 5.—

Untersuchungen über Aminosäuren, Polypeptide und Proteine (1899—1906) Von Emil Fischer.

Preis M 16,— in Leinwand gebunden M 17.50

Untersuchungen in der Puringruppe (1882–1906) Von Emil
Fischer. Preis M 15.—, in Leinwand gebunden M 16.50

Preis M 15,—, in Leinwand gebunden M 16,50

Untersuchungen über Kohlenhydrate und Fermente
(1884—1908) Von **Emil Fischer**

Preis M 22,—, in Leinwand gebunden M 24,—

Organische Synthese und Biologie. Von Emil Fischer Preis M 1,—

Die physikalischen und chemischen Methoden der quantitativen Bestimmung organischer Verbindungen. Von

Preis M 24.—, in Leinwand gebunden M 26.40

Lehrbuch der theoretischen Chemie. Von Dr. Wilhelm Vaubel,
Privatdozent an der Techn. Hochschule Darmstadt. Zwei Bände.
Mit 222 Textfiguren und 2 Tabellen. 1907. 120 S. 12. 1.50 M.

Leitung Boltzmann vertritt über das Buch
Bücher über theoretische Chemie schließen uns nach dem andern wie Pilze aus der Erde,
die Aufgabe die es lösen tut, ist jedoch keine leichte. Eines der besten Werke darüber ist das von
Vauhel. Es wird gewiß jeder durch rasche Belehrung finden der Auskunft sucht, über irgend eine
Tatsache des ausgedehnten Gebietes, wo die Chemie sich der Physik zu nähern beginnt oder wo umgekehrt
die Physik nicht ohne Beurteilung der Begriffe der Chemie auskommt

Stereochemie von A. W. Stewart, D. Sc., Lecturer on Stereochemistry in University College, London, Carnegie Research Fellow, formerly 1851 Exhibition Research Scholar and Mackay Smith Scholar in the University of Glasgow Deutsche Bearbeitung von Dr. Karl Löffler, Privatdozent an der Königl. Universität zu Breslau Mit 87 Textfiguren

Preis M 12.—, in Halbleder gebunden M 14,50

Landolt - Bornstein, Physikalisch - Chemische Tabellen.

Dritte, umgearbeitete und vermehrte Auflage unter Mitwirkung zahlreicher Physiker und Chemiker und mit Unterstützung der Königlich Preussischen Akademie der Wissenschaften herausgegeben von Dr. Richard Bornstern, Professor der Physik an der ^{T e c h n i s c h e n} Hochschule zu Berlin, und Dr. Wilhelm Meyerhoffer, ^{an der Universität zu} Berlin. Gebunden Preis M 86,—

Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Verlag von Julius Springer in Berlin.

Fortschritte der Teerfarbenfabrikation und verwandter

Industriezweige. An der Hand der systematisch geordneten und mit kritischen Anmerkungen versehenen deutschen Reichspatente dargestellt von Dr. P. Friedlaender in Wien. — Teil I 1877—1887 M 40,—, II 1887—1890 M 24,—, III 1890—1894 M 40,—, IV 1894—1897 M 50,—, V 1897—1900 M 40,—, VI 1900—1902 M 50,—, VII 1902—1904 M 32,—, VIII 1905—1907 M 70,—

Chemie der organischen Farbstoffe. Von Dr. Rudolf Nietzki, o. Professor an der Universität zu Basel. Fünfte, umgearbeitete Auflage. In Leinwand gebunden Preis M 8,—

Untersuchung und Nachweis organischer Farbstoffe auf

spektroskopischem Wege von Jaroslav Formánek, a. o. Professor an der k. k. böhmischen technischen Hochschule, Inspektor an der k. k. allgemeinen Lebensmitteluntersuchungsanstalt der böhmischen Universität in Prag. Unter Mitwirkung von Dr. Eugen Grandmougin, Professor am eidgenössischen Polytechnikum in Zürich. Zweite, vollständig umgearbeitete und vermehrte Auflage. Erster Teil. Mit 19 Textfiguren und 2 lithographierten Tafeln. Preis M 12,—

Die Spektroskopie Von R. C. C. Baly F. J. C. Lecturer on Spectroscopy and Assistant Professor of Chemistry, University College, London. Autorisierte deutsche Übersetzung von Professor Dr. Richard Wachsmauth. Mit 158 Textfiguren. Preis M 12,—, in Halbtafel gebunden M 14,50

Die Entwicklung der Spektrochemie. Vortrag, gehalten vor der Royal Institution zu London am 26. Mai 1904 von Julius Wilhelm Bruhl. Preis M 1,—

Anleitung zur chemisch-technischen Analyse. Für den Gebrauch an Unterrichts-Laboratorien bearbeitet von Professor F. Ulzer und Dr. A. Fraenkel. Mit Textfiguren. In Leinwand gebunden Preis M 5,—

Die Lotrohranalyse. Anleitung zu qualitativen chemischen Untersuchungen auf trockenem Wege. Von Dr. J. Landauer, Braunschweig. Dritte, verbesserte und vermehrte Auflage. Mit 80 Textfiguren. In Leinwand gebunden Preis M 6,—

Quantitative Analyse durch Elektrolyse. Von Alexander Classen. Fünfte Auflage in durchaus neuer Bearbeitung. Unter Mitwirkung von H. Cloeren. Mit 54 Textabbildungen und 2 Tafeln. In Leinwand gebunden Preis M 10,—

Grundzüge der Elektrochemie auf experimenteller Basis. Von Dr. Robert Lupke. Fünfte, verbesserte Auflage bearbeitet von Professor Dr. Emil Bose, Dozent für physikalische Chemie und Elektrochemie an der Technischen Hochschule zu Danzig. Mit 80 Textfiguren und 24 Tabellen. In Leinwand gebunden Preis M 6,—

Zu beziehen durch jede Buchhandlung

